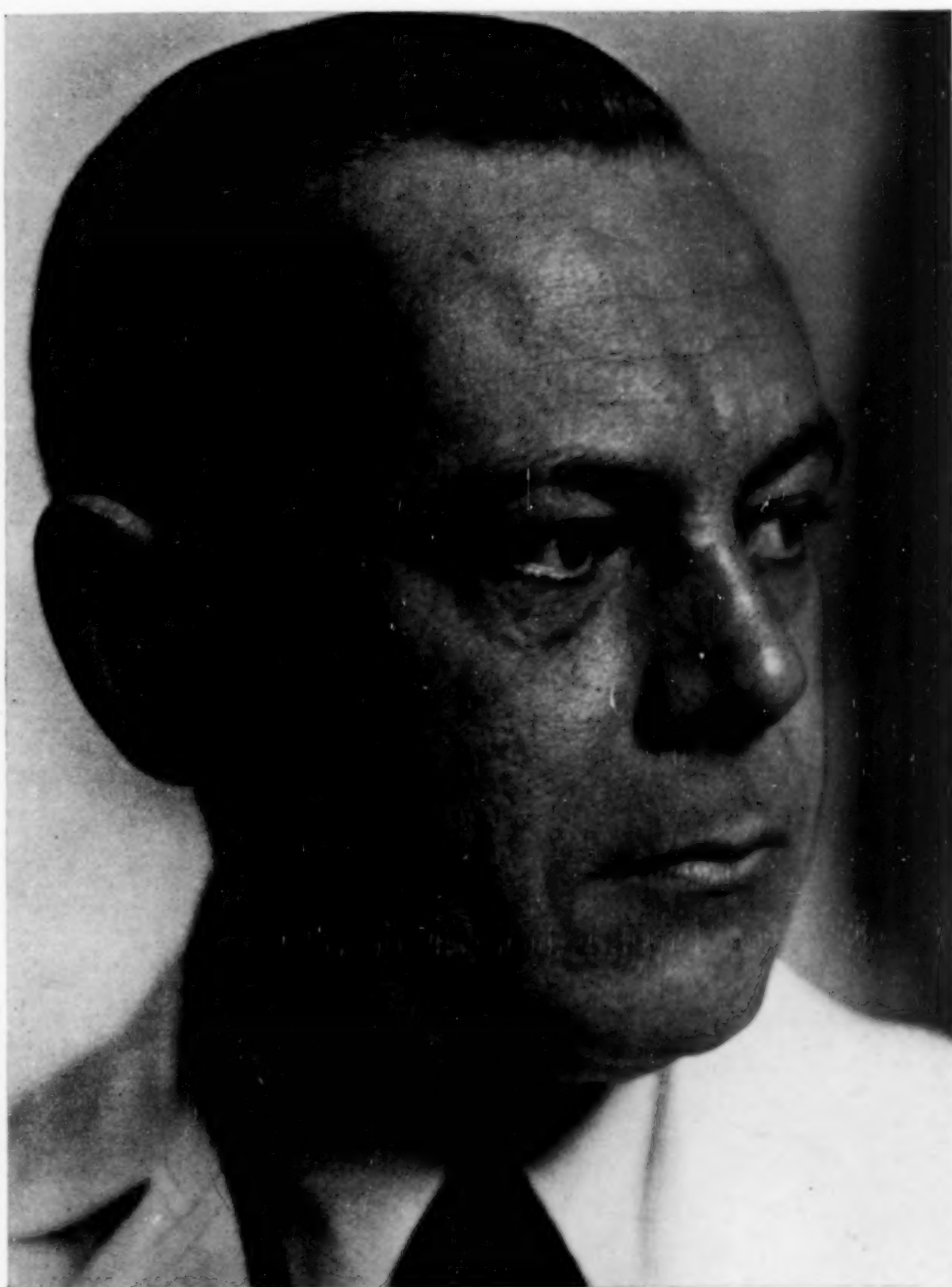


# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 246

21. Februar 1941

Heft 1, S. 1—114



**EDUARD ZINTL**

17. 1. 1941

Am 17. Januar 1941 starb im 43. Lebensjahre nach  
langem schwerem Krankenlager

PROFESSOR DR.  
**EDUARD ZINTL**

Vorstand des Instituts  
für anorganische und physikalische Chemie  
an der Technischen Hochschule Darmstadt

In dem Entschlafenen verliert die anorganische Chemie einen ihrer Allerbesten und eine ihrer größten Zukunftshoffnungen. Als ein Meister höchster Experimentierkunst, als kenntnisreicher, phantasievoller Forscher, als unermüdlicher Arbeiter hat Zintl auf den verschiedensten Gebieten der Chemie, insbesondere der Atomgewichtsbestimmungen, der Metallforschung, der Kristallchemie und der Chemie der Oxyde ein Lebenswerk hinterlassen, das der anorganischen Chemie ein kostbarer Besitz ist. Der akademische Lehrer war zahlreichen Schülern ein begeisterndes Vorbild.

Unsere Zeitschrift ist zu besonderem Dank verpflichtet für die Tätigkeit, die Zintl trotz überaus starker Belastung im Dienste von Hochschule und Industrie seit 1939 als geschäftsführender Redakteur in vorbildlicher Weise durchgeführt hat.

In Trauer und Dankbarkeit gedenken des Entschlafenen

*Der Verlag*  
*Johann Ambrosius Barth*  
*Arthur Meiner*  
*Wolfgang Meiner*

*Die Redaktion der*  
*Zeitschrift für anorganische*  
*und allgemeine Chemie*  
*Wilhelm Biltz*  
*Wilhelm Klemm*



## Über die Lösungswärmen der Alkalihydrosulfide und -selenide und einige daraus abgeleitete Größen

Von W. TEICHERT und W. KLEMM

Mit 4 Abbildungen im Text

Kürzlich haben wir über Untersuchungen der Kristallstrukturen der Alkalihydrochalkogenide berichtet<sup>1)</sup>. Da uns die reinen Präparate von den Untersuchungen der Gitterkonstanten zur Verfügung standen, haben wir im Anschluß daran die Lösungswärmen, von denen bisher nur die des NaSH und des KSH<sup>2)</sup> bekannt waren, bestimmt. Wir haben dazu das Eiskalorimeter benutzt, da wir so mit geringen Substanzmengen auskommen konnten, was in Anbetracht der zum Teil nicht gerade leicht herstellbaren Substanzen angenehm war.

### I. Die Lösungswärmen bei 0°

Über die Darstellung und Reinheitsprüfung der Präparate ist schon berichtet worden<sup>1)</sup>. Bei den Messungen wurden Einwaagen von 0,1—0,3 g, also 2—3 Millimol, in 10—15 cm<sup>3</sup> Wasser, d. h. in  $\frac{1}{2}$ —1 Mol H<sub>2</sub>O gelöst; es kommen demnach auf 1 Mol Substanz 400—600 Mole H<sub>2</sub>O. Die Werte gelten also für stark verdünnte Endlösungen. Von jedem Stoff wurden 2 Messungen durchgeführt, die sich in keinem Falle stärker als um 0,1 kcal/Mol unterschieden. Berücksichtigt man noch mögliche Fehler in der Zusammensetzung der Präparate, so kann man demnach die in Tab. 1 (S. 4) aufgeführten Mittelwerte der Messungen als auf  $\pm 0,2$  kcal zuverlässig ansehen.

### II. Die Umrechnung der Lösungswärmen auf 20°

Der Vergleich mit anderen Messungen ist dadurch etwas erschwert, daß sich die Literaturangaben für die hierfür in Frage

<sup>1)</sup> W. TEICHERT u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **243** (1939), 86.

<sup>2)</sup> P. SABATIER, Ann. chim. Phys. [5] **22** (1881), 22.

kommenden Stoffe überwiegend auf Raumtemperatur beziehen, d. h. also auf etwa 20°. Nun sind erfahrungsgemäß die Lösungswärmen ziemlich stark temperaturabhängig, da die spezifischen Wärmen der Lösungen wesentlich geringer sind, als es der Summe der spezifischen Wärmen von Salz und Wasser entspricht. Für eine genaue Umrechnung würde die Kenntnis der spezifischen Wärmen sowohl der Lösungen als auch der festen Salze erforderlich sein.

Aus Analogiegründen kann man annehmen, daß die Lösungswärmen bei Zimmertemperatur um 0,5—1 kcal/Mol größer sind als bei 0°. Um uns zu überzeugen, ob diese Annahme zutrifft, haben wir uns von den beiden Stoffen, die am leichtesten zugänglich sind, nämlich von NaSH und KSH, etwas größere Mengen hergestellt und die Lösungswärmen bei 20° bestimmt. Die erhaltenen Werte waren für NaSH:  $+4,53 \pm 0,03$ , für KSH:  $+0,65 \pm 0,05$  kcal<sup>1)</sup>. Das bedeutet, daß bei NaSH die Zunahme der Lösungswärme zwischen 0 und 20°  $+0,9 (\pm 0,2)$  kcal, für KSH  $+0,6 (\pm 0,2)$  kcal beträgt. Diese Werte liegen durchaus im Rahmen der Erwartungen. Wir haben daher auch bei NaSeH eine Korrektur von  $+0,9$  kcal und für KSeH und die beiden Rubidium- und Caesiumverbindungen eine Korrektur von  $+0,6$  kcal/Mol verwendet. Die so erhaltenen Lösungswärmen bei 20° (Tab. 1) dürften auf  $\pm 0,3$  kcal/Mol zuverlässig sein.

Tabelle 1

Lösungswärmen der Alkalimetallhydrochalkogenide

	a) bei 0° gemessen		b) bei 20° gemessen bzw. geschätzt	
	SH	SeH	SH	SeH
Na	+ 3,6	+ 4,1	+ 4,5	+ 5,0
K	+ 0,1	– 1,2	+ 0,7	– 0,6
Rb	0,0	– 2,0	+ 0,6	– 1,4
Cs	– 0,4	– 2,9	+ 0,2	– 2,3

### III. Vergleich der Lösungswärmen der Hydrochalkogenide mit denen der Halogenide

In Abb. 1 sind die erhaltenen Messungsergebnisse mit den Lösungswärmen der Hydroxyde und der Halogenide zusammengestellt. Die Abbildung zeigt, daß ein auffälliger Parallelismus besteht:

<sup>1)</sup> Mit den von SABATIER, vgl. S. 3 Anm. <sup>2)</sup> erhaltenen Werten von  $+4,4_{16}$  bzw.  $+0,77_{17}$  kcal/Mol stimmen diese Werte gut überein.



In der Abhängigkeit vom Kation verhalten sich die Hydroxyde ganz ähnlich wie die Fluoride<sup>1)</sup>, während sich die Hydrosulfide und -selenide den höheren Halogeniden anschließen. Dagegen besteht ein Unterschied insofern, als die Lösungswärmen der Hydrochalkogenide durchweg höher liegen als die der entsprechenden Halogenide.

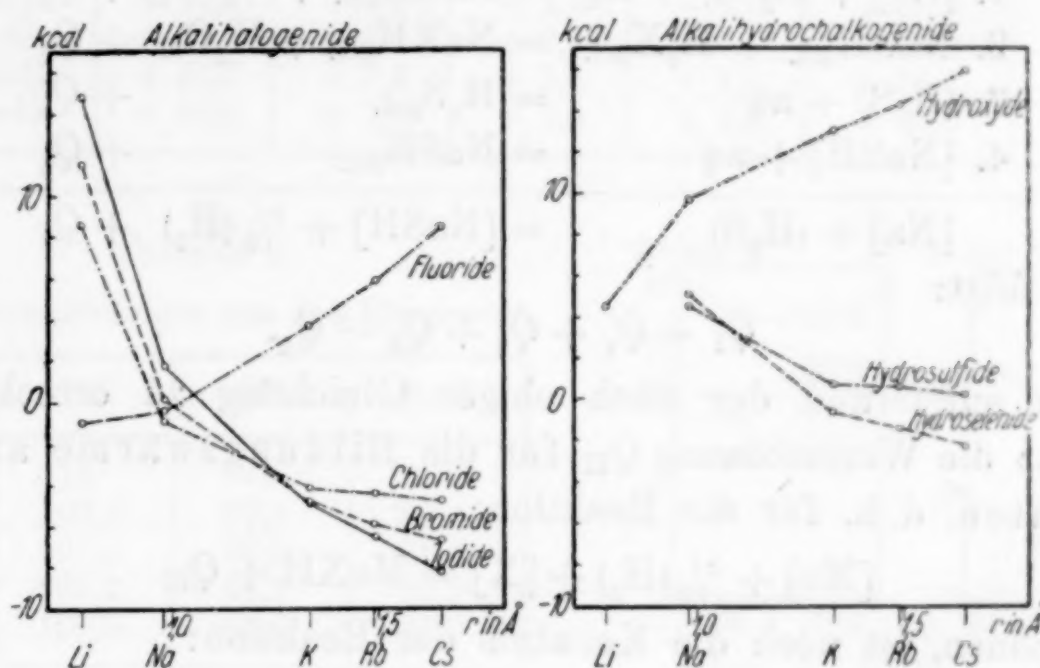


Abb. 1. Lösungswärmen

Vergleicht man Stoffe mit annähernd gleichem Ionenradius, so sind die Hydroxyde ( $r_{\text{OH}^-} = 1,52 \text{ \AA}$ ) den Fluoriden ( $r_{\text{F}^-} = 1,33 \text{ \AA}$ ) vergleichbar, die Hydrosulfide ( $r_{\text{SH}^-} = 1,98 \text{ \AA}$ ) den Bromiden ( $r_{\text{Br}^-} = 1,96 \text{ \AA}$ ), während die Hydroselenide ( $r_{\text{SeH}^-} = 2,11 \text{ \AA}$ ) zwischen Bromide und Jodide ( $r_{\text{J}^-} = 2,20 \text{ \AA}$ ) einzuordnen wären. Würde sich der Dipol im Anion nicht bemerkbar machen, so sollten für die genannten Stoffpaare die Lösungswärmen etwa gleich sein. Tatsächlich betragen die Differenzen in kcal/Mol zwischen:

	Li	Na	K	Rb	Cs
Hydroxyden und Fluoriden . . . . .	+ 5,5	+ 10,6	+ 9,7	+ 8,5	+ 8,9
Hydrosulfiden und Bromiden . . . . .	—	+ 4,5	+ 5,5	+ 6,6	+ 6,9
Hydroseleniden und Mittelwert aus Bromiden und Jodiden . . . . .	—	+ 4,2	+ 4,2	+ 4,9	+ 5,0

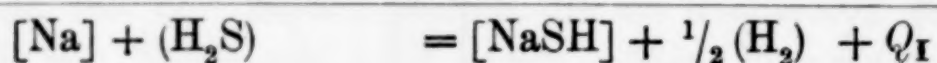
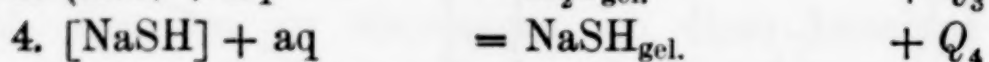
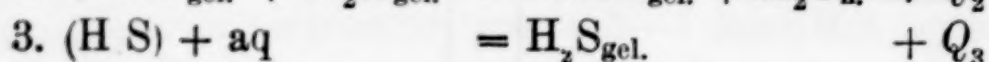
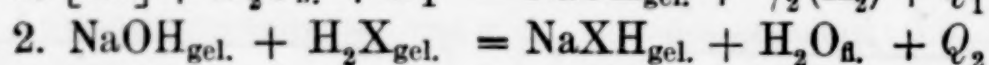
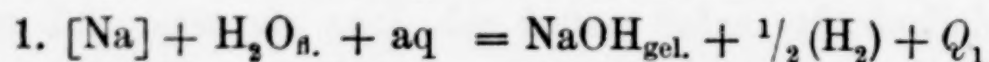
Wie die Zusammenstellung zeigt, sind die Differenzen überall positiv, sie fallen von den Hydroxyden zu den Hydrosulfiden ziemlich stark, von den Hydrosulfiden zu den Hydroseleniden schwächer ab. Die Ursache dieser Erscheinung wird S. 10 besprochen werden.

<sup>1)</sup> Daß LiOH im Gegensatz zum Verhalten der Fluoride eine sehr viel kleinere Lösungswärme besitzt als NaOH, hängt damit zusammen, daß zwischen LiOH und NaOH ein Wechsel des Gittertypus auftritt, nicht dagegen zwischen LiF und LiCl.



## IV. Die Bildungswärmen der Hydrosulfide und -selenide

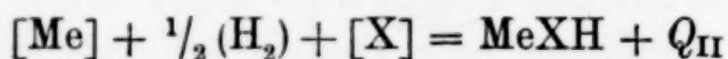
Von weiteren thermischen Daten, die auf Grund unserer Bestimmungen jetzt zugänglich sind, interessieren zunächst die Bildungswärmen der Hydrochalkogenide aus Alkalimetall und gasförmigem Chalkogenwasserstoff. Diese wäre z. B. für NaSH auf Grund folgender Gleichungen zu berechnen:



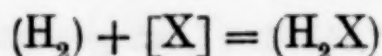
Es folgt:

$$Q_{\text{I}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 - Q_4$$

Um auf Grund der nach obiger Gleichung zu errechnenden  $Q_{\text{I}}$ -Werte die Wärmetönung  $Q_{\text{II}}$  für die Bildungswärme aus den Elementen, d. h. für die Reaktion:

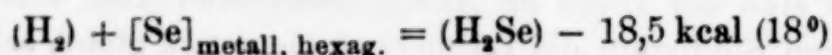


auszurechnen, ist noch die Kenntnis der Reaktion:



erforderlich.

Für  $\text{H}_2\text{S}$  ist diese Bildungswärme ( $+ 4,80 \pm 0,05 \text{ kcal}$ ) gut bekannt<sup>1)</sup>. Für  $\text{H}_2\text{Se}$  dagegen liegt seit BERTHELOT keine kalorimetrische Bestimmung mehr vor, der Wert ist jedoch aus einigen Gleichgewichten abzuleiten. Herr Professor ROTH, Freiburg, teilte uns freundlicherweise mit, daß er den von BICHOWSKY und ROSSINI<sup>2)</sup> angegebenen Wert:



für den zuverlässigsten hält.

Die nach den angegebenen Gleichungen berechneten  $Q_{\text{I}}$ - und  $Q_{\text{II}}$ -Werte sind in Tab. 2 zusammengestellt.

In Tab. 3 sind die  $Q_{\text{II}}$ -Werte<sup>3)</sup> mit den entsprechenden Werten für die Alkalihydroxyde zusammengestellt. Außerdem ist in Abb. 2 ein Vergleich der so erhaltenen Bildungswärmen mit den Bildungswärmen der Alkalihalogenide durchgeführt.

<sup>1)</sup> H. ZEUMER u. W. A. ROTH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40 (1934), 781.

<sup>2)</sup> F. RUSSEL BICHOWSKY u. F. D. ROSSINI, The Thermochemistry of the chemical substances, London 1936.

<sup>3)</sup> Eine entsprechende Betrachtung der  $Q_{\text{I}}$ -Werte kann hier unterbleiben, da in diesen noch die Bildungswärme von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{H}_2\text{Se}$  enthalten sind, so daß das Bild wenig übersichtlich wird.

Tabelle 2

	$Q_1$	$Q_2$	$Q_3$	$-Q_4$	$Q_1$	$Q_{II}$
NaSH	+ 44,1 <sup>1)</sup>	+ 8,2 <sup>2)</sup>	+ 4,5 <sup>3)</sup>	- 4,5 <sup>4)</sup>	+ 52,3	+ 57,1
KSH	+ 46,4	+ 8,2	+ 4,5	- 0,7	+ 58,4	+ 63,2
RbSH	+ 47,2	+ 8,2	+ 4,5	- 0,6	+ 59,3	+ 64,1
CsSH	+ 48,4	+ 8,2	+ 4,5	- 0,2	+ 60,9	+ 65,7
NaSeH	+ 44,1	+ 7,4 <sup>3)</sup>	+ 2,4 <sup>4)</sup>	- 5,0	+ 48,9	+ 30,4
KSeH	+ 46,4	+ 7,4	+ 2,4	+ 0,6	+ 56,8	+ 38,3
RbSeH	+ 47,2	+ 7,4	+ 2,4	+ 1,4	+ 58,4	+ 39,9
CsSeH	+ 48,4	+ 7,4	+ 2,4	+ 2,3	+ 60,5	+ 42,0

Tabelle 3

Die Bildungswärmen aus den Elementen

	OH	SH	SeH
Li	116	—	—
Na	102,3	57,1	30,4
K	101,4	63,2	38,3
Rb	101,2	64,1	39,9
Cs	100,3	65,7	42,0

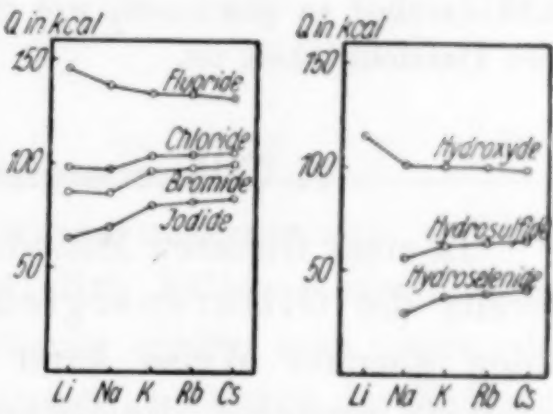


Abb. 2. Bildungswärmen

Man erkennt auch hier einen auffälligen Parallelismus der Bildungswärmen der Hydrochalkogenide mit denen der Halogenide. Von den Hydroxyden zu den Hydroseleniden fallen die Bildungswärmen ebenso wie von den Fluoriden zu den Bromiden stark ab. Auch bezüglich der Abhängigkeit vom Kation findet sich ein ganz ähnliches Verhalten. Bei den Hydroxyden fallen die Bildungswärmen ebenso wie bei den Fluoriden von den Lithium- zu den Caesiumverbindungen ab, während sich bei den Hydroseleniden — ähnlich wie bei den Bromiden und Jodiden — ein deutlicher Anstieg zeigt. Bei den Hydrosulfiden erhält man ebenfalls einen Anstieg, dieser ist jedoch etwas geringer. Auf die Ursache dieser Gesetzmäßigkeit braucht hier nicht näher eingegangen zu werden, da sie von W. KLEMM<sup>6)</sup> bereits ausführlich erörtert wurden.

<sup>1)</sup> Nach E. RENGADE, Compt. Rend. 146 (1908), 129.

<sup>2)</sup> Nach H. ZEUMER u. W. A. ROTH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40 (1934), 777.

<sup>3)</sup> Nach CH. FABRE, Ann. chim. Phys. [6] X (1887), 502.

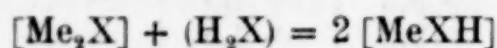
<sup>4)</sup> Nach A. J. MC. AMIS u. W. A. FELSING, J. Am. chem. Soc. 47 (1925), 2633.

<sup>5)</sup> Vgl. Tabelle 1.

<sup>6)</sup> W. KLEMM, Angew. Chem. 50 (1937), 527/28.



Aus den gemessenen Daten lassen sich auch die Wärmetönungen für die Anlagerung von  $H_2X$  an die neutralen Chalkogenide  $Me_2X$  berechnen, wenn man die Bildungswärmen dieser neutralen Chalkogenide kennt. Dies ist bisher nur für  $Na_2S$ ,  $Na_2Se$ ,  $K_2S$ ,  $K_2Se$  und  $Rb_2S$  der Fall. Die Rechnung ergibt in allen Fällen für die Reaktion:



positive Wärmetönungen, die zwischen 18 und 36 kcal/Mol liegen; genaueres über die Abstufung der Wärmetönungen läßt sich jedoch nicht sagen, da die Lösungswärmen der schwer rein darzustellenden  $Me_2X$ -Verbindungen noch nicht genügend sicher erscheinen. Infolgedessen muß vorläufig auch darauf verzichtet werden, die Bildungswärmen der bisher noch nicht dargestellten Hydrotelluride sowie der Lithiumhydrochalkogenide<sup>1)</sup> abzuschätzen, um so ein Bild darüber zu gewinnen, wie groß die Wahrscheinlichkeit für ihre präparative Darstellbarkeit ist.

### V. Gitterenergien und Hydratationswärmen

In einer früheren Mitteilung haben J. GOUBEAU und W. KLEMM<sup>2)</sup> bereits die Gitterenergien der Alkalihydroxyde abgeschätzt. In völlig gleicher Weise kann man auch für die Hydrosulfide und -selenide zunächst die Gitterenergien im Kochsalz- bzw. Caesiumchloridtyp ohne Berücksichtigung des Dipolmomentes abschätzen. Diese Werte sind dann für den Einfluß des Dipolmomentes zu korrigieren<sup>3)</sup> und schließlich um die geschätzten Umwandlungswärmen<sup>4)</sup> der kubischen in die rhomboedrische Form zu vergrößern<sup>5)</sup>. Die so erhaltenen Gitterenergien gelten dann für  $T = 0^\circ$ . Sie sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Zur Berechnung der Hydratationswärmen ist die Summe: Gitterenergie + Lösungswärme bei Zimmertemperatur<sup>6)</sup> zu bilden.

<sup>1)</sup> Eine Abschätzung für  $LiSH$  gibt C. D. WEST, J. phys. Chem. 39 (1935), 493.

<sup>2)</sup> J. GOUBEAU u. W. KLEMM, Z. phys. Chem. Abt. B 36 (1937), 362.

<sup>3)</sup> Wir haben diesen Einfluß auf Grund einer früheren Abschätzung für die Hydroxyde bei den Na-Verbindungen mit  $-2$  kcal/Mol, bei den übrigen mit  $-1$  kcal/Mol in Rechnung gesetzt.

<sup>4)</sup> Wir haben diese zunächst abgeschätzt; mit ihrer Bestimmung sind wir beschäftigt.

<sup>5)</sup> Für die Cs-Verbindung fällt diese Korrektur natürlich weg.

<sup>6)</sup> Korrekter wäre es natürlich, diese Summe für  $T = 0$  zu bilden. Dies ist nicht möglich, da man die Temperaturabhängigkeit der Lösungswärmen unterhalb  $0^\circ C$  weder messen noch sicher abschätzen kann. Mit Sicherheit ist nur anzunehmen, daß die Hydratationswärmen bei  $T = 0^\circ$  wesentlich kleiner sein würden. Für Vergleichszwecke genügen aber auch die Werte für Zimmertemperatur.



Tabelle 4  
Gitterenergien für  $T = 0^\circ$

	NaSH	KSH	RbSH	CsSH	NaSeH	KSeH	RbSeH	CsSeH
Für NaCl- bzw. CsCl-Gitter								
ohne	177	162	157	153	169	157	151	149
mit Berücksichtigung des Dipoleinflusses	175	161	156	152	167	156	150	148
Für die bei Zimmertemperatur stabile Form . . . . .	177	163	158	152	169	158	152	148
Hydratationswärmen der Anionen . . . . .	81	82	83	84	75	76	76	78

Zur Umrechnung der Gitterenergien wurde angenommen, daß der Wärmeinhalt bei Zimmertemperatur in allen Fällen 3 kcal/Mol beträgt. Aus der Gesamthydratationswärme erhält man dann den Wert für das Anion, wenn man die Hydratationswärmen der Kationen abzieht<sup>1)</sup>. Die so erhaltenen Hydratationswärmen sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Ihre annähernde Konstanz innerhalb einer Gruppe ist ein Hinweis dafür, daß unsere Abschätzungen keinen allzu großen Fehler enthalten.

Die Mittelwerte der Hydratationswärmen aus Tabelle 4 sind in Tabelle 5 und Abb. 3 noch einmal mit ähnlichen Werten verglichen.

Tabelle 5  
Hydratationswärmen in kcal/Grammion

F <sup>-</sup>	116	OH <sup>-</sup>	114
Cl <sup>-</sup>	84	SH <sup>-</sup>	83
Br <sup>-</sup>	77	SeH <sup>-</sup>	76
J <sup>-</sup>	68		

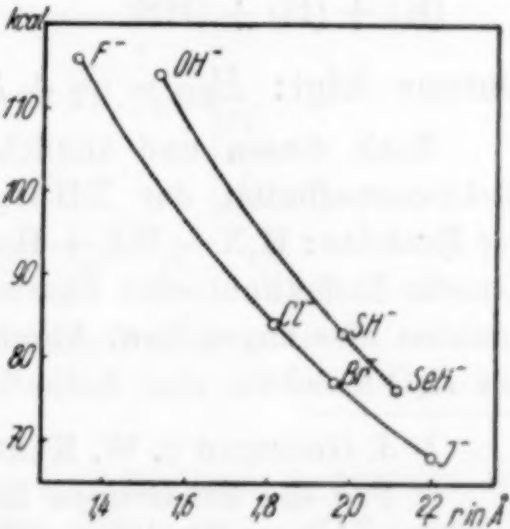


Abb. 3. Hydratationswärmen

Abb. 3 zeigt, daß der Einfluß eines Dipolmomentes im Anion, wie bereits früher hervorgehoben worden ist, die Hydratationswärme erhöht. Der Unterschied gegenüber dipolfreien Anionen ergibt sich aus Abb. 3 für OH<sup>-</sup> zu 14 kcal, für SH<sup>-</sup> zu 7 kcal und für SeH<sup>-</sup> zu 5 kcal. Die Abstufung entspricht den Erwartungen.

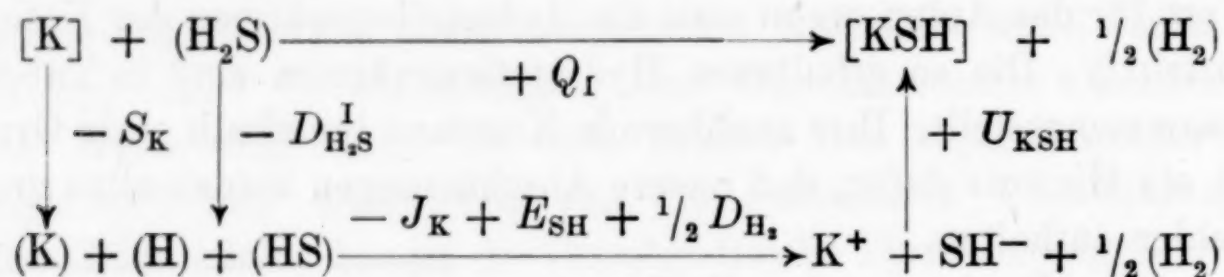
<sup>1)</sup> Wir benutzen hierfür die von J. GOUBEAU u. W. KLEMM, Z. phys. Chem. Abt. B 36 (1937), 362 zusammengestellten Werte.

Mit diesen Feststellungen finden die in Abb. 1 dargelegten Regelmäßigkeiten der Lösungswärmen ihre zwanglose Erklärung. Die Lösungswärme ist durch die Differenz: Hydratationswärme minus Gitterenergie gegeben. Die Gitterenergie wird durch den Einfluß des Dipols praktisch nicht verändert gegenüber den Werten, die für Gitter mit dipolfreien Anionen zu erwarten wären. Die Erhöhung der Lösungswärmen ist daher darauf zurückzuführen, daß die Hydratationswärmen der Dipolanionen größer sind als die der Halogenanionen.

### VI. Elektronen- und Protonenaffinität der XH-Gruppe

Bei einer Berechnung der Elektronenaffinität des Hydroxylions kamen J. GOUBEAU u. W. KLEMM<sup>1)</sup> zu dem Ergebnis, daß diese wesentlich kleiner ist, als es der Verlauf der Werte für die Halogenionen zu erwarten war. Es schien daher wichtig, auch die Elektronenaffinitäten der SH-<sup>2)</sup> und SeH-Gruppe zum Vergleich heranzuziehen.

Die Berechnung der Elektronenaffinität  $E_{XH}$  ergibt sich aus folgendem Kreisprozeß:



Daraus folgt:  $E_{SH} = Q_I + S_K + D_{H_2S}^I + J_K - \frac{1}{2} D_{H_2} - U_{KSH}$ .

Nach diesen und ähnlichen Kreisprozessen ist für die Bestimmung der Elektronenaffinität der XH-Gruppe immer die Kenntnis der Wärmetönung der Reaktion:  $H_2X = HX + H$  erforderlich. Wir verdanken Herrn Dr. PIETSCH (Gmelin-Redaktion) eine Zusammenstellung der bisher über diese Größe bekannten Messungen bzw. Abschätzungen. Danach liegen zwar für die Spaltung des  $H_2O$ -Moleküls eine Reihe<sup>3)</sup> von direkten Bestimmungen vor, nach denen

<sup>1)</sup> J. GOUBEAU u. W. KLEMM, Z. phys. Chem. Abt. B 36 (1937), 362.

<sup>2)</sup> Für die SH-Gruppe liegt bereits eine Abschätzung von C. D. WEST, J. phys. Chem. 39 (1935), 493, vor, die für diese Größe 60 kcal ergab.

<sup>3)</sup> H. SENFTLEBEN u. I. REHREN, Z. Phys. 37 (1926), 529; E. GAVIOLA u. R. W. WOOD, Philos. Mag. J. Sci. (7) 6 (1928), 1191; O. RIECHEMEIER, H. SENFTLEBEN u. H. PASTORFF, Ann. Phys. (5) 19 (1934), 202; K. BONNHOEFFER u. H. REICHARDT, Z. phys. Chem. Abt. A 139 (1929), 75; R. MECKE, Z. phys. Chem. Abt. B 7 (1930), 108; R. MECKE, Trans. Faraday Soc. 27 (1931), 365, 369; A. TERENIN u. H. NEUJMIN, J. chem. Physics 3 (1935), 436; B. LEWIS u. G. v. ELBE, J. chem. Physics 3 (1935), 63; H. ZEISE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43 (1937), 704, 707; H. G. GRIMM u. H. WOLFF, Handbuch der Physik, Bd. 24 (1933), Tl. 2, 1003; R. W. BERRIMAN u. C. H. D. CLARK, Pr. Leeds philos. lit. Soc. Sci. Sect. 3 (1938), 467, 470; R. W. BERRIMAN u. C. H. D. CLARK in The Thermochemistry of the chemical substances von F. R. BICHOWSKY u. F. D. ROSSINI.



die Wärmetönung dieser Reaktion nahe bei 115 kcal/Mol liegt. Für die Spaltung von  $\text{H}_2\text{S}^{1)}$  und  $\text{H}_2\text{Se}^{2)}$  in  $\text{HS} + \text{H}$  bzw.  $\text{HSe} + \text{H}$  liegt dagegen noch keine direkte Bestimmung vor. Man hat sich hier vielmehr mit Abschätzungen begnügt, denen der Gedanke zugrunde liegt, daß die fragliche Reaktionswärme der halben Wärmetönung der Reaktion:  $\text{H}_2\text{X} = \text{X} + \text{H} + \text{H}$  entspricht. Die Berechtigung zu dieser Annahme ist durchaus strittig; sie wird allerdings dadurch gestützt, daß auch bei  $\text{H}_2\text{O}$  diese Beziehung einigermaßen zutrifft. Alle Berechnungen der Elektronenaffinität der SH- und der SeH-Gruppe sind daher mit dem Fehler behaftet, der der Abschätzung der Dissoziationswärme zugrunde liegt.

Unter diesem Vorbehalt sind daher die Werte zu betrachten, die sich aus dem Kreisprozeß für die Elektronenaffinitäten, wie sie in Tab. 6 enthalten sind, ergeben. Der Vergleich dieser

Tabelle 6

Elektronenaffinität  $E$  und Protonenaffinität  $P$  der XH-Gruppen

	OH	SH	SeH
$E_{\text{XH}}$	48	53	44
$P_{\text{XH}^-}$	378	346	341

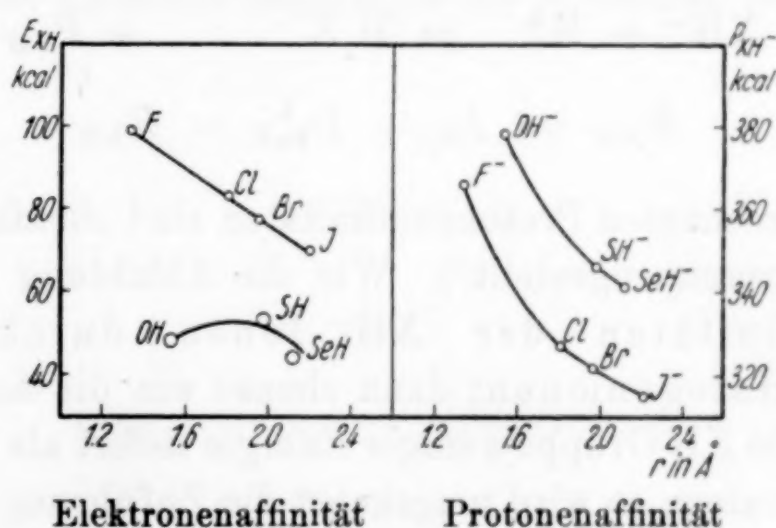


Abb. 4

Werte mit denen der Halogenide (Abb. 4) bestätigt nochmals das schon früher für die OH-Gruppe erhaltene Ergebnis, daß nämlich die Elektronenaffinitäten der XH-Gruppen wesentlich geringer sind als die der Halogenatome gleicher Größe.

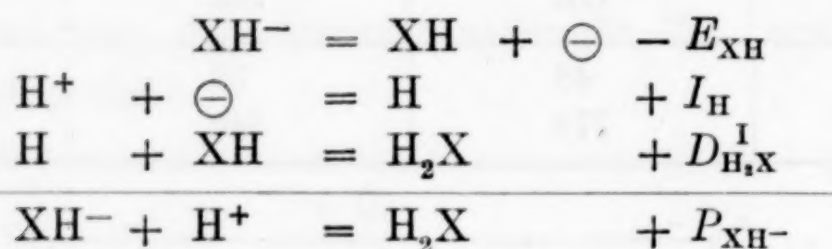
<sup>1)</sup> H. G. GRIMM u. H. WOLFF, Angew. Chem. **48** (1935), 133; L. PAULING J. Amer. chem. Soc. **54** (1932), 3579; C. D. WEST, J. phys. Chem. **39** (1935), 503; R. W. BERRIMAN u. C. H. D. CLARK, Pr. Leeds philos. lit. Soc. Sci. Sect. **3** (1938), 467, 470.

<sup>2)</sup> R. W. BERRIMAN u. C. H. D. CLARK, Pr. Leeds philos. lit. Soc. Sci. Sect. **3** (1938), 467, 470; C. D. WEST, J. phys. Chem. **39** (1935), 503.



Wie bereits früher ausgeführt wurde, ist dies ohne weiteres verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die XH-Gruppen aus den Halogenatomen dadurch hervorgehen, daß ein Proton aus dem Kern in die Elektronenhülle verlagert ist. Für die Anlagerung eines Elektrons, d. h. einer negativen Ladung, wird dieses in die Elektronenhülle eingelagerte Proton das Minus an Kernladung nicht ganz kompensieren können, so daß die Elektronenaffinität fällt. Diese Erklärung deutet auch ohne weiteres den sich aus Abb. 4 ergebenden Gang der Differenzen gegenüber den Halogenionen, die bei der SH- und SeH-Gruppe wesentlich kleiner sind als bei der OH-Gruppe; denn die Auswirkung der geringeren Kernladung wird bei den schwereren Kernen geringer sein als bei den leichteren.

Mit der Kenntnis der Elektronenaffinitäten ist auch gleichzeitig die der Protonenaffinität<sup>1)</sup> gegeben, da man diese aus folgenden Gleichungen berechnen kann:



Daraus folgt:  $P_{\text{XH}^-} = I_{\text{H}} + D_{\text{H},\text{X}}^{\text{I}} - E_{\text{XH}}$

Die so berechneten Protonenaffinitäten sind ebenfalls in Tabelle 6 und Abb. 4 zusammengestellt<sup>2)</sup>. Wie die Abbildung zeigt, sind die Protonenaffinitäten der XH<sup>-</sup>-Ionen durchweg größer als die der Halogenionen; denn ebenso wie die Anlagerung eines Elektrons an die XH-Gruppe weniger Energie liefert als die Anlagerung an ein Halogenatom, so wird umgekehrt die Zuführung einer positiven Ladung durch die gleichen Umstände erleichtert werden.

Zusammenfassend kann man somit sagen, daß die Unterschiede zwischen den XH-Gruppen und den entsprechenden Halogenatomen bezüglich der Anlagerung von Elektronen und Protonen sich qualitativ durch ein einfaches elektrostatisches Modell ohne Schwierigkeit deuten lassen.

<sup>1)</sup> Eine zusammenfassende Betrachtung über Protonenaffinitäten findet man bei R. JUZA, Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937), 131.

<sup>2)</sup> Da die Größe  $E_{\text{XH}}$  den nach Seite 11 unsicheren Wert für  $D_{\text{H},\text{X}}^{\text{I}}$  ebenfalls enthält, fällt dieser bei der Berechnung der Protonenaffinitäten heraus, so daß die Protonenaffinitäten von der Unbestimmtheit des  $D_{\text{H},\text{X}}^{\text{I}}$ -Wertes nicht berührt werden.

### Zusammenfassung

1. Es werden die Lösungswärmen der Hydrosulfide und -selenide von Na, K, Rb und Cs bei  $0^{\circ}$  sowie die Lösungswärmen von NaSH und KSH bei  $20^{\circ}$  gemessen.

2. Die Lösungswärmen der Hydrochalkogenide liegen höher als die der entsprechenden Halogenide.

3. Es werden die Bildungswärmen der Hydrochalkogenide berechnet.

4. Auf Grund einer Abschätzung der Gitterenergien lassen sich die Hydratationswärmen der Anionen berechnen. Sie liegen etwas höher als die der Halogenionen gleicher Größe.

5. Die Elektronenaffinitäten der XH-Gruppen sind erheblich kleiner, die Protonenaffinitäten der  $\text{XH}^{-}$ -Ionen dagegen sind wesentlich größer als die der entsprechenden Halogenatome bzw. -ionen.

**Danzig-Langfuhr**, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Oktober 1940.

## Zur Frage der Existenz der Pyro- und Metaarsensäure

Von N. KOLAROW

Mit 3 Abbildungen im Text

A. ROSENHEIM und H. ANTELMANN<sup>1)</sup> gaben an, daß es möglich sei, die Pyroarsensäure  $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$  unter bestimmten Bedingungen herzustellen. Dieses Ergebnis steht nicht nur im Widerspruch zu den vielen früher mitgeteilten Versuchen, z. B. denen von A. SIMON und E. THALER<sup>2)</sup>, es wird auch in einer vor einigen Jahren erschienenen Arbeit von V. AUGER<sup>3)</sup> bestritten. AUGER fand, daß die Kristallmasse, welche sich beim Eindampfen einer Lösung von  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  bei 170 bis 180° abscheidet, nicht  $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$  ist, wie A. ROSENHEIM und H. ANTELMANN annehmen, sondern  $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . (Siehe auch die folgende Abhandlung von SIMON und THALER.)

Immerhin ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß sich bei bestimmten Bedingungen Pyro- oder Metaarsensäure direkt aus einer Arsensäurelösung abtrennen lassen. Es könnte auch das bereits ausgeschiedene  $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  bei höherer Temperatur zerfallen und durch Hydratisierung  $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$  oder durch Entwässerung  $\text{HAsO}_3$  bilden. In Anbetracht der Bedeutung dieser Frage wurden daher noch einige Versuche angestellt, über die nachstehend berichtet wird.

Nach dem Verfahren von E. KOPP<sup>4)</sup> wurde aus resublimiertem  $\text{As}_2\text{O}_3$  eine konzentrierte Lösung von  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  hergestellt und der kleine Überschuß an  $\text{HNO}_3$  vertrieben<sup>5)</sup>. Die so hergestellte Lösung enthielt weder  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  noch  $\text{Ba}''$  und  $\text{Cl}'$  und ergab bei Rotglut keinen Rückstand. Dabei wurde in einem Platin- und nicht im Porzellantiegel eingedampft und kalziniert, da sich sonst ein Teil des erhaltenen  $\text{As}_2\text{O}_5$  bzw.  $\text{As}_2\text{O}_3$  bei höherer Temperatur mit der Glasur des Porzellantiegels bindet und nicht verdampfen würde.

<sup>1)</sup> A. ROSENHEIM u. H. ANTELMANN, Z. anorg. allg. Chem. **187** (1930), 385.

<sup>2)</sup> A. SIMON u. E. THALER, Z. anorg. allg. Chem. **161** (1927), 143; F. FÉHER u. G. MORGENSTERN, Z. anorg. allg. Chem. **232** (1937), 169.

<sup>3)</sup> V. AUGER, Compt. rend. **197** (1933), 1639.

<sup>4)</sup> E. KOPP, Compt. rend. **47** (1856), 1060.

<sup>5)</sup> Vgl. E. H. RIESENFELD, Anorg. chem. Praktikum (Leipzig 1923), 198.



Zur Aufnahme der Isobaren wurde ein kleiner Teil der so hergestellten  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ -Lösung bei bestimmter Temperatur und Wasserdampfspannung in dem Wägegias *a* der in Abb. 1 (S. 16) dargestellten Apparatur aus Jenaer Glas bis zu konstantem Gewicht eingedampft. Das Wägegias *a* wurde in das Gefäß *b* gestellt und dann in einem in der Abbildung nicht angegebenen Luftthermostaten erhitzt, dessen Temperatur durch ein Kontaktthermometer auf mindestens  $\pm 0,1^\circ$  konstant gehalten wurde. Dabei wurde die Wasserdampfspannung in *a* durch einen Luftstrom konstant gehalten, der im VARRENT-RAPP-WILL'schem Kugelapparat entweder über 50%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder über reines Wasser geleitet war; die Temperatur des Kugelapparats wurde in einem elektrisch erhitzten Wasserbade auf  $\pm 0,1^\circ$  konstant gehalten. Um die Kondensation der Wasserdämpfe zu vermeiden, wurde das Verbindungsrohr *c* elektrisch geheizt.

Bei bestimmten Versuchsbedingungen blieb die Lösung bestehen; bei anderen schied sich eine Kristallmasse ab, die bei allen Versuchen die Zusammensetzung  $3 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  besaß. Die Zusammensetzung der Lösung sowie die der Kristalle wurde durch Entwässern bis zu  $\text{As}_2\text{O}_5$  bestimmt; dabei erhält man bei der Bestimmung der Zusammensetzung der Kristalle 0,07–0,09% Wasser zu wenig.

Die Entwässerung von  $3 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{As}_2\text{O}_5$  erfolgte bei Temperaturen dicht oberhalb der Existenzgrenze des Hydrats nicht ganz vollständig; es blieb vielmehr zunächst ein Restwassergehalt von einigen Zehntel-Prozenten (Tab. 1). Dies dürfte so zu erklären sein, daß etwas Wasser im Innern der Kristallmasse als Verwachsungskonglomerat zurückbleibt, ähnlich wie man es bei Kristallen wie NaCl, KCl usw. findet [BALAREW<sup>1)</sup>]. Bei einem Versuche wurde die Kristallmasse mit einem Platinspatel zerkleinert, um so möglicherweise die Erhitzungsdauer zu verkürzen. Der Versuch zeigte jedoch ein negatives Ergebnis.

Ferner wurde bestätigt<sup>2)</sup>, daß  $3 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in feuchter Luft bzw. bei höherer Temperatur schneller bis zum  $\text{As}_2\text{O}_5$  entwässert wird als in trockener Luft bzw. bei niedriger Temperatur; z. B. dauerte die Entwässerung in Luft mit einer Wasserdampfspannung von 8,8 mm im Temperaturintervall 144–190° 17 Tage, bei 92,51 mm im Temperaturintervall 160–190° dagegen 13 1/2 Tage und bei 588,6 mm im Temperaturintervall 168–190° 10 Tage. Makroskopische Beobachtungen der Kristallmasse zeigten, daß ihre Oberfläche bei trockener Luft glänzender und bei feuchter Luft matter erscheint.

<sup>1)</sup> D. BALAREW, Der disperse Bau der festen Systeme. Allg. Theorie der Verunreinigung fester Systeme. Dresden u. Leipzig (1939), 81.

<sup>2)</sup> A. W. C. MENZIES u. P. D. POTTER, J. Amer. chem. Soc. 161 (1912), 1452.

Tabelle 1. Gemessene Isobaren  
Der theoretische Wassergehalt von  $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , bezogen auf  $\text{As}_2\text{O}_5$ , beträgt 13,05 %

Wasserdampfspannung in mm	Wassergehalt in % bei Temperaturen															
	40°	46°	55°	60°	77°	87°	100°	122°	132°	138°	144°	150°	160°	168°	175°	190°
8,80	34,56	21	12,98	3 As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · 5 H <sub>2</sub> O												
				Lösung												
92,51				31,11	18	12,96	12,96	12,96	3 As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · 5 H <sub>2</sub> O				As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
									Lösung				As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
588,6							54,71	24,52	12,97	3 As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · 5 H <sub>2</sub> O				As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
										Lösung				As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		



Aus den auf Tabelle 1 und für ein Beispiel in Abb. 2 dargestellten Ergebnissen ergibt sich, daß bei meinen Versuchsbedingungen (Temperaturintervall 40—160°, Wasserdampfspannung 8,8—588,6 mm)  $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$  oder  $\text{HAsO}_3$  in keinem Falle aus der Arsensäurelösung abgeschieden wurde.

In Abb. 3 ist das Zustandsdiagramm  $\text{As}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}$  dargestellt, welches die Ergebnisse von SIMON und THALER<sup>1)</sup> vollauf bestätigt. Da bei meinen Untersuchungen die Temperatur sprungweise erhöht wurde, so wurden für die Temperatur der Abscheidung von  $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  aus der Lösung und für die Temperatur des Zerfalls von  $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{As}_2\text{O}_5$  und Wasserdampf die Mitteltemperatur des entsprechenden Temperaturintervalls genommen. Aus der Tatsache, daß die Kurve *b* eine gerade Linie ist, folgt, daß bei meinen Versuchsbedingungen tatsächlich Gleichgewichte gemessen wurden. Extrapoliert man die Kurven *a* und *b*, so schneiden sie sich bei etwa 169° und einer Wasserdampfspannung von etwa 1400 mm. Bei diesen Bedingungen sollte sich direkt  $\text{As}_2\text{O}_5$  abscheiden, vorausgesetzt, daß sich nicht vorher ein anderes Hydrat bildet, etwa Pyro- oder Metaarsensäure oder daß  $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  nicht in Pyro- oder Metaarsensäure zerfällt. Leider war es mir nicht möglich, mit meiner Apparatur über die Punkte *A* und *B* hinauszugehen.

Zahlreiche Bemühungen, die Versuche von A. ROSENHEIM und H. ANTELMANN<sup>2)</sup> zu wiederholen, führten nicht zum Ziele, weil es nicht gelang, die aus Arsensäurelösung bei 175° hergestellten Kristalle trocken aus der stark viskosen Mutterlauge abzutrennen. Auch V. AUGER<sup>3)</sup>, der, wie bereits erwähnt, die Versuche von A. ROSENHEIM und H. ANTELMANN wiederholte, fand für die Zusammensetzung der zwischen 170—180° abgeschiedenen Kristalle nicht  $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ , wie ROSENHEIM und ANTELMANN angeben, sondern  $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , wie es meinen Versuchen entspricht.

In derselben Arbeit teilt AUGER mit, daß die Kristallmasse, die bei 180° mit Eisessig aus der Arsensäurelösung abgeschieden wird, nicht  $\text{HAsO}_3$  ist, wie KOPP angibt, sondern  $\text{As}_2\text{O}_5$ . Die Frage nach der Zusammensetzung dieser Kristallmasse wird jedoch dadurch nicht entschieden, weil AUGER nicht berücksichtigt, daß in diesem Falle der Eisessig entwässernd wirkt.

Eine weitere Angabe über die Bildung von Pyroarsensäure findet sich bei E. BAUD<sup>4)</sup>. Dieser Autor findet, daß  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

<sup>1)</sup> A. SIMON u. E. THALER, Z. anorg. allg. Chem. 161 (1933), 1639.

<sup>2)</sup> A. ROSENHEIM u. H. ANTELMANN, Z. anorg. allg. Chem. 187 (1930), 385.

<sup>3)</sup> V. AUGER, Compt. rend. 197 (1933), 1639.

<sup>4)</sup> E. BAUD, Compt. rend. 145 (1907), 322.

neben konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter einer Glasglocke unverändert bleibt, wenn die Temperatur  $10^\circ$  nicht übersteigt. Wird jedoch die Temperatur auf  $15-20^\circ$  erhöht, so sollen die Kristalle 2 Mole Wasser verlieren und in  $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$  übergehen.

Eigene Versuche dagegen ergaben, daß die bei  $9^\circ$  aus der Arsensäurelösung über konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98% KAHLBAUM) abgeschiedene Kristallmasse ihre Zusammensetzung bei Temperaturerhöhung nicht streng stöchiometrisch ändert; die Zusammensetzung der bei höherer Temperatur erhaltenen Kristallmasse entspricht auch hier der Formel  $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Der theoretische Wassergehalt von  $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  beträgt 13,05%, der von  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  31,34%, bezogen auf  $\text{As}_2\text{O}_5$ . Der Wassergehalt der bei  $9^\circ$  abgeschiedenen Kristallmasse betrug 13,48%; beim Erwärmen auf  $24^\circ$  nahm er um 0,47% auf 13,01% ab. Auch hier dürfte, ähnlich wie bei der Entwässerung von  $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{As}_2\text{O}_5$ , innerlich eingeschlossenes Wasser vorliegen.

Schließlich wurde noch geprüft, ob sich  $\text{As}_2\text{O}_5$  beim Erhitzen auf  $200^\circ$  unter Sauerstoffabgabe in  $\text{As}_2\text{O}_3$  zersetzt. Zu diesem Zwecke wurde nach der Beendigung der einzelnen Versuche der beim Entwässern von  $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  erhaltene trockene Rückstand von  $\text{As}_2\text{O}_5$  in destilliertem Wasser gelöst und mit Jodlösung qualitativ auf  $\text{As}_2\text{O}_3$  geprüft. Die Versuche gaben durchweg ein negatives Ergebnis. Demnach erleidet  $\text{As}_2\text{O}_5$  beim Erhitzen bis  $200^\circ$  im Laufe einiger Tage keine nachweisbare thermische Zersetzung.

Jedoch waren die Lösungen, die aus dem trockenen Rückstand und destilliertem Wasser hergestellt waren, stets etwas trübe; dies ist wahrscheinlich auf den Angriff des  $\text{As}_2\text{O}_5$  auf das Jenaer Glas bei höheren Temperaturen zurückzuführen. Dafür spricht auch, daß das Gewicht des Wägegläschens nach jedem Versuch um einige Zehntel-Milligramme abgenommen hatte.

### Zusammenfassung

Es wurde festgestellt, daß sich in einem verhältnismäßig weiten Temperatur- und Wasserdampftensions-Intervall keine  $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$  bzw.  $\text{HAsO}_3$  abscheidet, und zwar weder direkt aus der Arsensäurelösung, noch bei der thermischen Zersetzung von  $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Das einzige Hydrat, das bei den untersuchten Bedingungen im monovarianten Gleichgewicht mit Wasserdampf steht, ist  $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

*Sofla, Institut für anorganische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. November 1940.



## Zur Frage der Existenz der freien Pyroarsensäure

Von A. SIMON und E. THALER

Im Anschluß an die Ausführungen der vorstehenden Arbeit geben wir einige Resultate bekannt, die schon vor längerer Zeit erhalten, aus äußeren Gründen aber bisher nicht publiziert wurden.

SIMON und THALER<sup>1)</sup> hatten auf Grund von tensimetrischen Messungen festgestellt, daß außer dem 4-Hydrat nur das Hydrat  $3\text{As}_2\text{O}_5/5\text{H}_2\text{O}$  als stabile Phase im System  $\text{As}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}$  auftritt. Auf Grund von Kristallisationsversuchen war bei tiefer Temperatur von uns noch ein 7-Hydrat aufgefunden worden, während für die der Ortho-, Pyro- und Metasäure entsprechenden Mono-, Di- und Trihydrate kein Raum blieb.

Wenn man beim tensimetrischen Abbau vom 4-Hydrat ausgeht, so schmilzt dieses bei  $36^\circ$  und läßt gleichzeitig einen weißen Bodenkörper ausfallen. Man hat es also mit 2 Phasen zu tun, von denen die feste das Hydrat  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 1,67 \text{H}_2\text{O}$ , die Flüssigkeit seine gesättigte Lösung darstellt. Der weitere Verlauf des Abbaus stellt nur eine isotherme Verdampfung der über dem Bodenkörper stehenden Lösung dar. Der zugehörige Dampfdruck beträgt, wenn man bei  $50^\circ$  eindampft, etwas mehr als 10 mm. Die Einstellung der Gleichgewichte erfolgt sehr rasch und reversibel, und das Existenzgebiet des 5/3-Hydrates wird durch eine fast ideale Waagrechte auf der Isobaren dargestellt. Eine grundlegende Änderung erfährt die Kinetik der Wasserabgabe erst, wenn bei  $120^\circ$  das 5/3-Hydrat außerordentlich langsam in  $\text{As}_2\text{O}_5$  und  $\text{H}_2\text{O}$  weiter zerfällt.

In einer Veröffentlichung hatten nun ROSENHEIM und ANTELMANN<sup>2)</sup> die Versuche, zu freier Pyroarsensäure zu gelangen, wieder aufgenommen. Sie griffen zurück auf die alten Angaben KOPP's<sup>3)</sup> und hielten eine wäßrige Arsensäurelösung in einer offenen Porzellan-

<sup>1)</sup> A. SIMON u. E. THALER, Z. anorg. allg. Chem. 161 (1927), 143.

<sup>2)</sup> A. ROSENHEIM u. H. ANTELMANN, Z. anorg. allg. Chem. 182 (1930), 385.

<sup>3)</sup> E. KOPP, Compt. rend. 47 (1856), 1060.

schale längere Zeit bei 175–180°. Die dabei an der Oberfläche ausgeschiedene Kristallschicht zeigte nach Abzentrifugieren der Mutterlauge einen Wassergehalt, der bei mehreren Versuchen innerhalb der Fehlergrenzen auf die Formel  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  stimmte. Sie schlossen daraus auf konstitutive Bindung des Wassers und suchten diesen Befund weiter zu stützen durch direkte Darstellung von Pyroarsenaten auf dem Weg der Erhitzung der freien Säure mit Oxyden zweiwertiger Metalle im Bombenrohr. Einen weiteren Beweis sahen sie in der Möglichkeit der Darstellung einiger vierbasischer Salze der Pyroarsensäure mit Ammoniak und Ammoniumbasen. Den Bombenrohrversuchen lag das Bestreben zugrunde, aus dem bei hoher Temperatur bestehenden Anhydrierungsgleichgewicht zwischen Arsenat- und Pyroarsenation das letztere gewissermaßen im Entstehungszustand in Form schwerlöslicher Komplexsalze abzufangen und so seine reversible Hydrolyse zu Orthoarsenat beim Abkühlen zu verhindern.

ROSENHEIM sucht die Abweichung seines Befunds von unseren Ergebnissen des Abbaus mit der Verschiedenheit der beiderseitigen Versuchsbedingungen zu erklären unter Hinweis auf die Feststellung TAMMANN's, daß „Hydrate, die sich durch Wasserentziehung aus hydratischen Kristallen bilden, nicht identisch zu sein brauchen mit den aus Lösungen sich bildenden“. Dem ist entgegenzuhalten, daß beim Abbau unter 10 mm der eigentlichen Wasserentziehung aus dem 4-Hydrat ebenfalls die Bildung einer übersättigten Lösung vorangeht, aus der sich recht wohl das 2-Hydrat ausscheiden könnte, wenn dieses beständiger wäre. ROSENHEIM's Entwässerung bei hoher Temperatur bietet aber gegenüber derjenigen im Vakuum bei entsprechend tieferer Temperatur hinsichtlich der schonenden Behandlung der Versuchssubstanz keine Vorteile, wie auch die vorstehenden Versuche von KOLAROW erhärten.

Nun ist es nicht angängig, einem Hydrat konstitutive Wasserbindung allein auf Grund der analytischen Zusammensetzung zuzusprechen. Denn die Möglichkeit, Salze einer Säure darzustellen, ist kein Beweis für die Existenz der freien Säure, und auch die Fällung von Salzen aus wäßrigen Lösungen zeigt nur, daß in dieser Lösung die Ionen der Säure vorhanden sind. Im Gegenteil, man könnte die Salze ROSENHEIM's auch im umgekehrten Sinne ausdeuten, indem man sagt, daß gerade die Notwendigkeit, das Pyroarsenation im Entstehungszustand durch Bildung schwerlöslicher Salze abzufangen, die Hoffnung klein erscheinen läßt, die Säure selbst ohne dieses Hilfsmittel zu gewinnen. Denn der besonderen Wahl des



Kations fällt doch offenbar bei der Stabilisierung des  $\text{As}_2\text{O}_7$  die ausschlaggebende Rolle zu.

Es sollte daher Gegenstand der im folgenden beschriebenen Versuche sein, durch Tensionsmessungen zu entscheiden, ob in dem ROSENHEIM'schen Hydrat wirklich eine chemische Verbindung vorlag oder ob nicht vielmehr das über die Zusammensetzung  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 1,67 \text{H}_2\text{O}$  hinaus gebundene Wasser in Form einer erstarrten Schmelze mechanisch adhäriert war.

Die Darstellung der „Pyroarsensäure“ erfolgte genau nach der ROSENHEIM'schen Arbeitsvorschrift:  $\frac{1}{4}$  kg der reinsten erhältlichen Arsensäure wurde in Wasser gelöst und die Lösung von einer schwachen Trübung durch Filtration durch eine Berliner Fritte befreit. Dann wurde in einer offenen halbkugeligen Porzellanschale eingedampft, bis das Temperaturintervall von  $175-180^\circ$  erreicht war, und die Temperatur bei  $175^\circ$  konstant gehalten, bis sich genügend von den fraglichen Kristallen gebildet hatten. Dann wurden geeignete Stücke der Kristallschicht mit dem Platinspatel sehr rasch herausgeholt und in einem mit durchlochem Boden und einem Einsatz aus Platindrahtnetz versehenen, auf  $120-130^\circ$  vorgewärmten Glasröhrchen sofort abzentrifugiert.

Die Analyse eines so dargestellten Präparates ergab die Zusammensetzung  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 1,867 \text{H}_2\text{O}$ . Dieser Befund deckte sich ziemlich gut mit der Analyse eines von ROSENHEIM überlassenen, allerdings 2 Jahre alten Präparates, welches die Zusammensetzung  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 1,795 \text{H}_2\text{O}$  ergab.

Andererseits stimmte wiederum ein von ROSENHEIM neu hergestelltes und übersandtes Präparat mit  $86,42\%$   $\text{As}_2\text{O}_5$  fast genau auf die Formel des 2-Hydrats.

Schon diese Verschiedenheit der Werte legte den Verdacht nahe, daß hier mit einer Beimengung wechselnder Mengen von Mutterlauge zu rechnen war, sofern man nicht diese Möglichkeit schon durch die ganze Art der Darstellung als gegeben betrachten wollte. Um über diesen Einfluß ein zahlenmäßiges Bild zu gewinnen, wurde die Lösung, aus der das „2-Hydrat“ auskristallisiert, analysiert. Sie zeigte nach Abscheidung einer ansehnlichen Kristallschicht die Zusammensetzung  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2,516 \text{H}_2\text{O}$ .

Da das abgeschiedene Hydrat von diesem wasserreicheren Sirup keinesfalls quantitativ abzentrifugiert werden kann, ist stets mit einem höheren Wassergehalt als dem formelmäßigen zu rechnen. Selbst wenn also die Analyse ein 2-Hydrat ergibt, so ist dies fast

schon als ein Beweis für seine Nicht-Existenz anzusehen, und die Wahrscheinlichkeit ist sehr groß, daß wieder das auch unter anderen Bedingungen bevorzugte, sehr beständige 5/3-Hydrat vorliegt. Es müssen bei einem Brutto-Wassergehalt von 2 Molen überschlagsweise gegen 40% des abgeschiedenen Produktes aus Mutterlauge bestehen. Das ist recht wohl möglich, weil dieselbe schon so konzentriert ist, daß sie während der Abscheidung des Hydrates an der Oberfläche oft plötzlich als Ganzes fest wird. Der Einschluß und die Adhäsion von Mutterlauge treten äußerlich nicht in Erscheinung, weil diese beim Abkühlen mit dem 5/3-Hydrat zusammen zu einer einheitlich aussehenden Masse erstarrt.

Diese Auffassung schließt sich zwanglos an die Befunde früherer Forscher an, welche eben die Ausscheidung des 5/3-Hydrates bei tieferen Temperaturen vollzogen. So stellten MENZIES und POTTER<sup>1)</sup> fest, daß sich bereits oberhalb 28,5° aus Lösungen nur das 5/3-Hydrat abscheidet, während unterhalb dieser Temperatur das 4-Hydrat auskristallisiert. Nach SIMON und THALER bildet es sich auch im isobaren Abbau bei Zimmertemperatur sofort, wenn dem 4-Hydrat in fester Form bei 20° und 2 mm Wasserdampfdruck Wasser entzogen wird. Sodann erhielt BALAREW<sup>2)</sup> sowohl bei 40–60° als auch auf dem Wasserbad, als auch bei 180° und verschiedenen Wasserdampftensionen nur das 5/3-Hydrat, und auch AUGER<sup>3)</sup> teilt mit, daß er das 2-Hydrat ROSENHEIM's nicht bestätigen kann.

Das 5/3-Hydrat steht also innerhalb eines sehr großen Temperaturgebietes im Gleichgewicht mit seiner gesättigten Lösung. Mit steigender Temperatur wird diese immer konzentrierter, einmal infolge Wasserverlustes und dann infolge Zunahme der Löslichkeit des 5/3-Hydrates mit der Temperatur. Es liegt wahrscheinlich so, daß ROSENHEIM und ANTELMANN in Befolgung der Angaben KOPP's in einem Temperaturgebiet gearbeitet haben, in dem bei Herausholen der Kristalle aus der Lösung unter immer gleichen Bedingungen stets ein etwa 2 Mole H<sub>2</sub>O enthaltenes Produkt erhalten wurde.

Auch die Beständigkeitsprüfung des 2-Hydrates ist nicht stichhaltig. ANTELMANN<sup>4)</sup> erhitzt „Pyroarsensäure“, die somit einen As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt von 86,45% aufgewiesen haben muß, im CO<sub>2</sub>-Strom,

<sup>1)</sup> A. W. C. MENZIES u. P. D. POTTER, J. Amer. chem. Soc. **34** (1912), 1472.

<sup>2)</sup> D. BALAREW, Z. anorg. Chem. **71** (1911), 73–78.

<sup>3)</sup> V. AUGER, Compt. rend. **197** (1933), 1639; E. BAUD, Compt. rend. **145** (1907) 322.

<sup>4)</sup> H. ANTELMANN, Dissertation, Berlin 1930.



und er stellt fest, daß bei  $165^{\circ}$  nach 2 Stunden ein Wasserverlust von  $1,54\%$  des Gesamtgewichts auftritt. Trotzdem findet er im Trocknungsrückstand wieder einen dem 2-Hydrat entsprechenden, eher noch etwas geringeren  $\text{As}_2\text{O}_5$ -Gehalt. Wenn tatsächlich von einem 2-Hydrat ausgegangen wurde, mußte nach Verlust von  $1,54\%$   $\text{H}_2\text{O}$  der Arsenpentoxyd-Gehalt des Rückstandes auf  $87,8\%$  gestiegen sein, andernfalls lag ein mehr als  $2\text{H}_2\text{O}$  enthaltendes Ausgangsprodukt vor. Ein Gewichtsverlust von  $1,54\%$  ist aber in diesem Falle von erheblicher Bedeutung, denn das 2-Hydrat hätte beim Übergang ins  $5/3$ -Hydrat überhaupt nur  $2,25\%$  an Wasser zu verlieren.

Nachdem sich so gezeigt hatte, daß nach ROSENHEIM auch Produkte mit einem unter  $2\text{H}_2\text{O}$  liegenden Wassergehalt erhalten werden konnten, daß also auf analytischem Weg eine endgültige Entscheidung über die Art der Wasserbindung nicht möglich war, wurden die fraglichen Produkte tensimetrisch untersucht. Um eine Unterscheidung zwischen chemisch gebundenem und in Form von erstarrter Mutterlauge adhäriertem Wasser zu ermöglichen, wurde zum Abbau unter den von ROSENHEIM angegebenen Bedingungen ein im ersten Stadium der Kristallisation herausgeholtes Präparat verwendet, das möglichst viel Mutterlauge und somit über 2 Mole Wasser enthielt. Der isobare Abbau wurde bei 10 mm in der früher<sup>1)</sup> angegebenen Weise bis zur Erreichung des Existenzgebietes des  $5/3$ -Hydrates durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt, in der nicht mit Nummern versehene Einstellungen nur Tensionsmessungen darstellen.

Tabelle 1  
Einwaage: 1,3724 g

Nr.	I. Diss.-Temp. $^{\circ}\text{C}$	II. Diss.-Druck mm Hg	III. Mole $\text{H}_2\text{O}$ im Bodenkörper
			2,288
	17	2,3	
	25,5	4,0	
1	44	10,3	
2	44	10,2	
3	44	10	
4	44	10	
	44	3,4	
5	80	5,7	
6	90	0,1	1,747

<sup>1)</sup> A. SIMON u. E. THALER, Z. anorg. allg. Chem. 161 (1927), 143.

Man sieht, daß bei  $44^{\circ}$  praktisch isotherm fast das ganze über das 5/3-Hydrat hinaus gebundene Wasser abgegeben wird. Die Gleichgewichte stellen sich sehr rasch und völlig reversibel ein. Irgendwelche Anhaltspunkte für die bevorzugte Existenz eines 2-Hydrates sind nicht festzustellen. Trotz des einheitlichen Aussehens sind also in dem festen Bodenkörper 2 Phasen vorhanden; das 5/3-Hydrat und seine erstarrte gesättigte Lösung, und der Entwässerungsvorgang ist als isotherme Verdampfung dieser Lösung aufzufassen. Die Beweglichkeit der Moleküle in der erstarrten bis halbfesten Lösung ist eine sehr große, denn die dem Wasserentzug entsprechende Auskristallisation des 5/3-Hydrats erfolgt sehr rasch.

Um die hier vertretene Auffassung weiter zu beweisen, wurde der beim Abbau zurückbleibende Bodenkörper im Tensimeter wieder bewässert, bis sicherlich ein weit über  $2\text{ H}_2\text{O}$  liegender Wassergehalt erreicht war. Die Wasseraufnahme erfolgte außerordentlich rasch und unter starker Erwärmung des Präparates, das rasch zerfloß. Der ziemlich flüssige Rückstand wurde jetzt 2 Tage sich selbst überlassen und dann erneut abgebaut. Bei vergrößertem Volumen des Tensimeters wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Tabelle 2

Nr.	I. Diss.-Temp. $^{\circ}\text{C}$	II. Diss.-Druck mm Hg	III. Mole $\text{H}_2\text{O}$ im Bodenkörper
	19,4	2,8	3,283
1	44	10,5	
2	44,4	10,5	
3	43,9	10,3	
4	44	10,3	
5	44	10,0	1,747
	44	3	
6	80	3,1	
7	80	0,2	

Der Rückstand des Abbaus wurde herausgelöst und ergab analysiert die Zusammensetzung  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 1,747\text{ H}_2\text{O}$ . Die Zusammensetzung  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 1,67\text{ H}_2\text{O}$  ist infolge Zurückhaltung der letzten Wasserreste in der stückigen Substanz nicht erreicht.

In genau derselben Weise verlief der Abbau des von ROSENHEIM überlassenen Produktes:



Tabelle 3  
Angewandt: 1,5680 g

Nr.	I. Diss.-Temp. ° C	II. Diss.-Druck mm Hg	III. Mole H <sub>2</sub> O im Bodenkörper
	17	2,3	1,96
1	44	10,4	} 0,25
2	44	9,5	
	44	1,6	
3	100	2,2	
4	110	0,2	1,71
Nach mehrstünd. Erhitzen im Hochvakuum über P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> bis 470°			0,03
			} 1,68

Der Rückstand enthält 99,67% As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,22% H<sub>2</sub>O, 0,09% Unlösliches.

Unverändert war das Bild des Abbaues, als 0,2294 g eines stark mutterlaugehaltigen Präparates bei 18° abgebaut wurden:

Tabelle 4

I. Diss.-Temp. ° C	II. Diss.-Druck mm Hg	III. Mole H <sub>2</sub> O im Bodenkörper
		2,107
17,6	2,3	
17,8	2,2	
19,5	2,5	
17,8	2,2	
18,2	2,2	
18,0	1,9	
18,4	2,1	
18,0	2,2	
17,8	1,9	
18,2	1,9	
17,8	1,9	
17,8	1,0	
100,0	0,5	1,70

Man bemerkt hier zwar infolge der geringeren Beweglichkeit der Komponenten eine leichte Ausscheidungshemmung des 5/3-Hydrats, die in einem leichten Absinken der Dampfdruckwerte ihren Ausdruck findet, aber auch hier verläuft der Vorgang praktisch isotherm und vor allem völlig kontinuierlich.

Daß es sich beim Abbau der ROSENHEIM'schen Produkte um Wasserentzug aus einer Lösung handelt, ergibt sich auch aus dem Vergleich der gemessenen Tensionen von 2,2 mm für 18°,  
10,2 mm für 44°.

Man kann mit Hilfe der NERNST'schen Formel:

$$Q = 4,57 \cdot T (1,75 \log T - \log p + K),$$

zeigen, daß, wenn bei 18° 2,2 mm gemessen werden, bei 44° bereits ~ 18,5 mm Druck auftreten müßten, wenn eine chemische Verbindung zerfallen würde. Daß nur 10,2 mm gemessen werden, spricht für eine starke Dampfdruckverminderung infolge der mit der Temperatur wachsenden Löslichkeit des 5/3-Hydrats in seiner Lösung.

Wenn auch auf diese letztere Überlegung kein ausschlaggebender Wert gelegt werden soll, so beweisen doch die zuvor geschilderten Versuche eindeutig, daß ROSENHEIM mindestens bei Zimmertemperatur keine Pyroarsensäure in Händen gehabt hat, sondern nur das 5/3-Hydrat, das wechselnde Mengen adhärrierender, erstarrter Mutterlauge enthielt und das auch unter seinen Versuchsbedingungen das einzig stabile Hydrat darstellt.

Inzwischen sind in meinem Institut von FEHÉR und MORGENSTERN<sup>1)</sup> auch die Arsensäuren, Deuteriumarsensäuren sowie Sulfoarsensäuren in Lösung ramanspektroskopisch untersucht worden. Dabei ergab sich, daß über den ganzen Konzentrationsbereich von großer Verdünnung bis zur wasserfreien ortho-Arsensäure ( $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) in der Lösung nur  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ -Moleküle vorliegen, und zwar im wesentlichen in der Pseudoform  $[\text{O}=\text{As}(\text{OH})_3]$ . In großer Verdünnung ist daneben auch in geringer Menge die Aciform  $([\text{AsO}_4]\text{H}_3)$  festzustellen. Schon die Herstellung der wasserfreien ortho-Arsensäure ( $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) gelingt nur mit Kunstgriffen. FEHÉR und MORGENSTERN schreiben: „Die 100%ige Arsensäure ist eine klare, farblose, bei Zimmertemperatur sehr zähe Flüssigkeit. Es gelingt nicht, sie länger als  $\frac{1}{2}$  Stunde in der flüssigen Phase zu erhalten, da dann in immer stärkerem Maße Kristalle von  $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ausfallen. In der wasserfreien Arsensäure dürften sich demnach die  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ -Moleküle im labilen Zustand befinden. (Die feste Arsensäure ist ein Gemisch von  $\text{As}_2\text{O}_5$  und  $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).“ Das steht in Einklang mit Untersuchungen, die wir<sup>2)</sup> an den homologen leichten und schweren ortho-Phosphorsäuren durchführten. Auch hier konnten wir zeigen, daß wasserfreie ortho-Phosphorsäure

<sup>1)</sup> F. FEHÉR u. MORGENSTERN, Z. anorg. allg. Chem. **232** (1937) 170; Naturwiss. **25** (1937), 618, 831.

<sup>2)</sup> A. SIMON, Angew. Chem. **49** (1936) 320; **51** (1938), 790, 808. Chemiker-Ztg. **62** (1938) 70; A. SIMON u. F. FEHÉR, Z. anorg. allg. Chem. **230** (1937) 289; A. SIMON u. G. SCHULZE, Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939), 313—368.



( $P_2O_5 \cdot 3H_2O$ ) in Lösung unbeständig ist und sofort, hier allerdings in Pyrosäure übergeht. Eine Lösung der Zusammensetzung  $P_2O_5 \cdot 3H_2O$  ist stets ein Gemisch aus ortho- und pyro-Phosphorsäure und Wasser. Analog dürfte beim As bei der Zusammensetzung  $As_2O_5 \cdot 3H_2O$  oder wasserärmer zuerst ein Gemisch aus  $H_3AsO_4$  und  $3As_2O_5 \cdot 5H_2O$  und Wasser vorliegen, wobei sich bald alles in das 1,66-Hydrat und Wasser umlagert.

Jedenfalls folgt aus unseren sowie den Untersuchungen von FEHER und MORGENSTERN, daß beim Entwässern von verdünnten Arsensäuren auch in Lösung keine pyro-Arsensäure-Moleküle auftreten und daß diese auch in Lösung im freien Zustande nicht existieren.

### Zusammenfassung

1. Es wird gezeigt, daß die durch Eindampfen von wäßrigen Arsensäurelösungen bei  $175-180^\circ C$  sich an der Oberfläche ausscheidenden Kristalle wechselnden Wassergehalt aufweisen.

2. Diese Produkte erweisen sich nach Herstellung und Analyse als aus dem festen Hydrat  $As_2O_5 \cdot 1,67 H_2O$  und eingeschlossener wasserreicherer Mutterlauge bestehend.

3. Mit Hilfe der tensimetrisch von diesen und von ROSENHEIM übersandten Präparate aufgenommenen Zustandsdiagrammen wird bewiesen, daß in ihnen keine Pyroarsensäure vorliegt und daß diese im festen und freien Zustande nicht existiert.

4. Die von ROSENHEIM angeführten Gründe für die Existenz der freien Pyrosäure werden widerlegt.

*Dresden, Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 29. November 1940.

## Zur Lichtabsorption der Kobaltkomplexe

### 2. Cyano- und Thiosulfatkomplexe

Von Á. v. KISS

Nach Untersuchungen von G. AUER und E. MAJOR

Mit 2 Abbildungen im Text

#### Einleitung

Unlängst<sup>1)</sup> wurden die Extinktionskurven von einigen Kobaltkomplexen ausgemessen. An Hand dieses Versuchsmaterials wurden die Gesetzmäßigkeiten zwischen Lichtabsorption und Konstitution bei den Kobaltkomplexen besprochen und eine wahrscheinliche Anordnung der an der Lichtabsorption beteiligten Elektronen angegeben. Auf der Grundlage dieses anschaulichen Modelles wurde der Entstehungsmechanismus der Absorptionsbanden erörtert. Zur Begründung der gestreiften Fragen bzw. Gesetzmäßigkeiten hat man aber weitere Versuchsdaten nötig, besonders über solche Komplexe, bei denen in der Koordinationszone mehrere verschiedene Liganden gebunden werden. Dementsprechend wurden die Extinktionskurven von einigen stabileren Cyano- und Thiosulfatkomplexen zwischen 200 und 700 m $\mu$  bei Zimmertemperatur ausgemessen<sup>2)</sup>.

Bezüglich der experimentellen Einrichtung und der Meßmethode verweisen wir auf die erwähnte frühere Arbeit<sup>1)</sup>, deren Inhalt im folgenden als bekannt vorausgesetzt wird. Die einzelnen Kobaltkomplexe wurden nach den Literaturangaben<sup>3)</sup> hergestellt, mehrere Male umkristallisiert und analysiert.

<sup>1)</sup> Á. v. KISS u. D. v. CZEGLÉDY, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1938), 407.

<sup>2)</sup> Die Arbeit wurde von I. HEGEDÜS in Angriff genommen. Wegen seiner anderweitigen Beschäftigung wurden die Untersuchungen von G. AUER und E. MAJOR fortgesetzt und abgeschlossen.

<sup>3)</sup> P. RAY u. Mitarbeiter, J. Indian Chem. Soc. **4** (1927), 64, 325; **10** (1933), 631, 655; Z. anorg. allg. Chem. **199** (1931), 353; **208** (1932), 392; **211** (1933), 173; **220** (1934), 154; **234** (1937), 65; S. N. NAULIK, J. Indian Chem. Soc. **11** (1934), 1.



### Besprechung der Versuchsdaten

Die mit  $\log \epsilon$  und Wellenlänge in  $m\mu$  definierten Extinktionskurven<sup>1)</sup> sind in den Abb. 1 und 2 wiedergegeben. Bei der Besprechung der Versuchsdaten dient als Bezugskurve das Absorptionsspektrum des  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Ions. Dieses wurde daher in beiden Abbildungen punktiert eingezeichnet. Die Extinktionskurven von

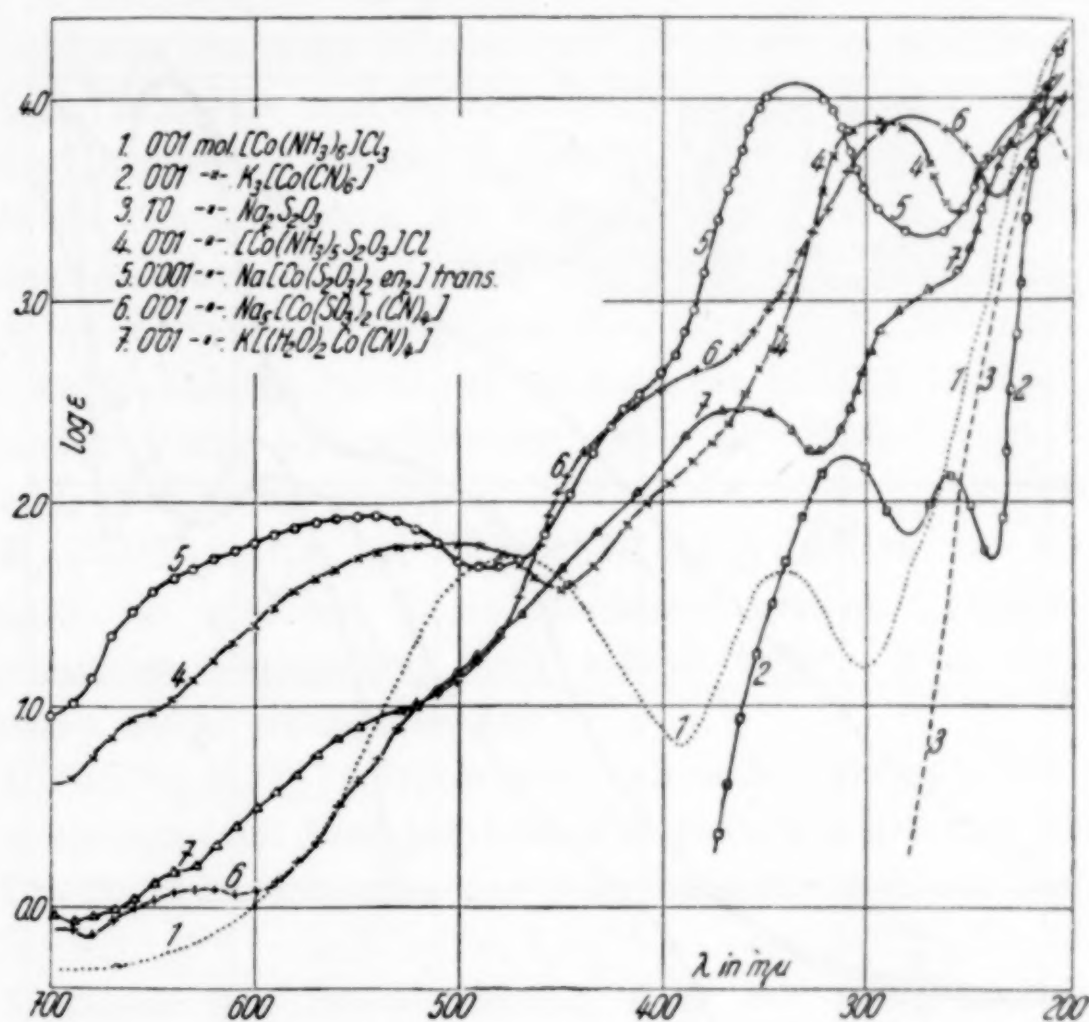


Abb. 1. Extinktionskurven

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  und  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  sind aus der erwähnten früheren Arbeit übernommen. Über die Kurven ist im einzelnen folgendes zu sagen:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ : eine breite Bande bei  $472 m\mu$  und eine schmalere bei  $472 m\mu$ , weiterhin ein aufsteigender Ast bei  $250 m\mu$  (Abb. 1, Kurve 1).

$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ : im Ultraviolett drei scharfe Banden bei  $311$ ,  $259$  und  $200 m\mu$  (Abb. 1, Kurve 2).

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3]^+$ : zwei Banden bei  $500$  und  $291 m\mu$  und ein aufsteigender Ast bei  $190 m\mu$  (Abb. 1, Kurve 4).

<sup>1)</sup> Á. v. KISS u. D. v. CZEGLÉDY, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1938), 407.

$[\text{Co}(\text{S}_2\text{O}_3)_2\text{en}_2]^-$  trans: eine breite niedrigere Bande bei  $550\text{ m}\mu$  und eine hohe schmalere bei  $335\text{ m}\mu$ , weiterhin ein aufsteigender Ast bei  $220\text{ m}\mu$ . Bei  $620$ ,  $420$  und  $230\text{ m}\mu$  3 Nebenmaxima (Abb. 1, Kurve 5).

$[\text{Co}(\text{SO}_3)_2(\text{CN})_4]^{5-}$ : zwei niedrige Banden bei  $700$  und  $660\text{ m}\mu$  und eine hohe Bande bei  $275\text{ m}\mu$ , weiterhin ein aufsteigender Ast bei  $220\text{ m}\mu$ . Bei  $520$  und  $420\text{ m}\mu$  zwei Nebenmaxima (Abb. 1, Kurve 6).

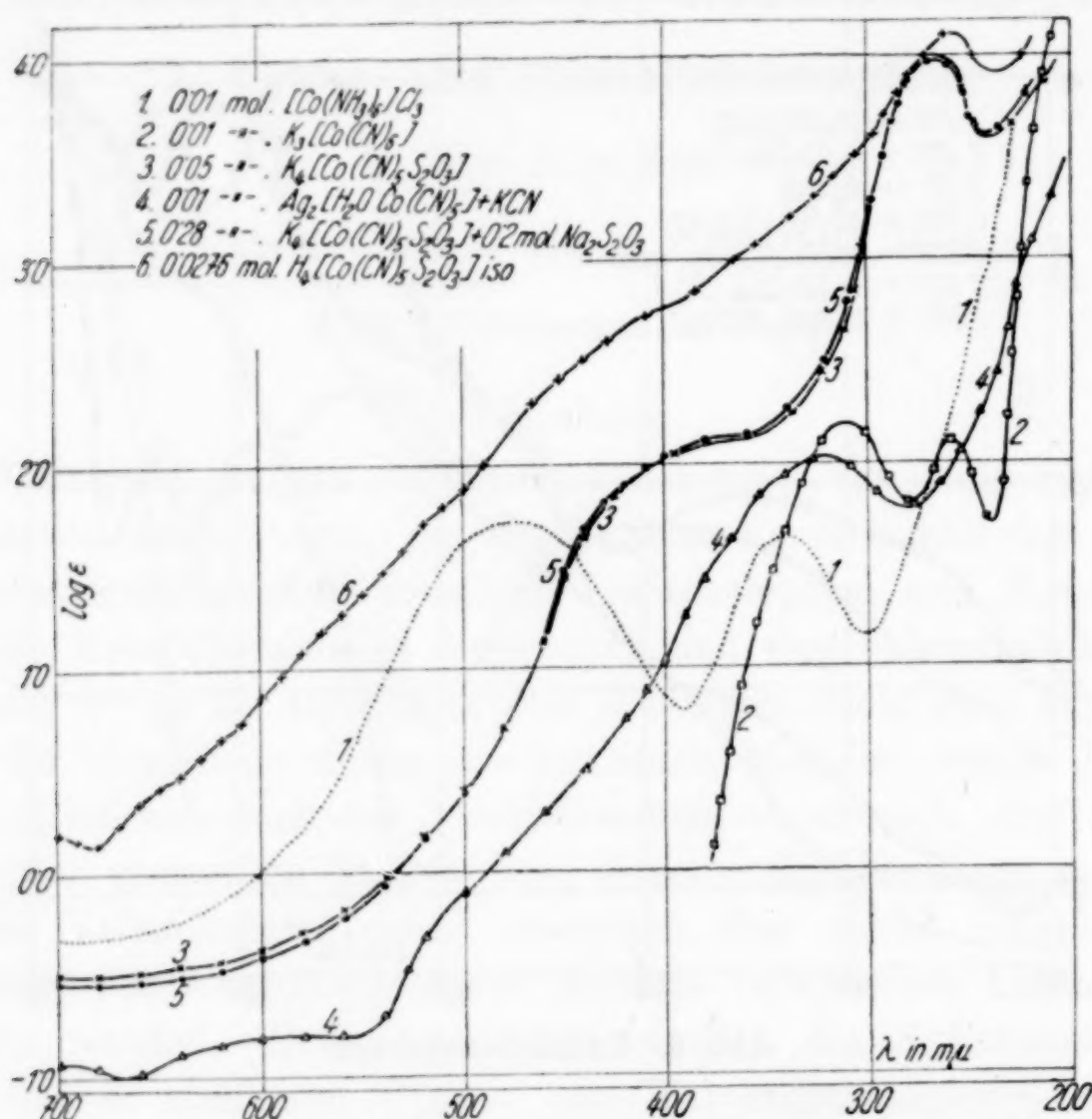


Abb. 2. Extinktionskurven

$[\text{Co}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ : eine hohe Bande bei  $360\text{ m}\mu$  und ein aufsteigender Ast bei  $220\text{ m}\mu$ . Bei  $640$ ,  $550$  und  $480\text{ m}\mu$  3 Nebenmaxima (Abb. 1, Kurve 7).

$[\text{Co}(\text{CN})_5\text{S}_2\text{O}_3]^{4-}$ : eine verwischte breite Bande bei  $380\text{ m}\mu$  und eine hohe schmale Bande bei  $275\text{ m}\mu$ , weiterhin ein aufsteigender Ast bei  $220\text{ m}\mu$  (Abb. 2, Kurve 3). In  $0,20\text{ mol. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung erhält man die gleiche Extinktionskurve (Abb. 2, Kurve 5).

$[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ : zwei breite niedrige Banden bei  $700$  und  $600\text{ m}\mu$  und eine hohe Bande bei  $320\text{ m}\mu$ , weiterhin ein aufsteigender Ast bei  $220\text{ m}\mu$  (Abb. 2, Kurve 4).



$[\text{Co}(\text{CN})_5\text{S}_2\text{O}_3]^{4-}$  iso: bei  $700\text{ m}\mu$  eine niedrige und bei  $260\text{ m}\mu$  eine hohe Bande. Zwischen  $680$  und  $300\text{ m}\mu$  nimmt die Extinktion allmählich zu (Abb. 2, Kurve 5).

### Zur Struktur der Komplexe

Da die Strukturformeln der untersuchten Komplexe von RAY und Mitarbeiter festgestellt wurden, brauchen wir uns damit nicht näher zu beschäftigen. Es genügt, die wichtigsten Feststellungen von RAY im Zusammenhange mit unseren Versuchsdaten zusammenzufassen.

Das Thiosulfat- und Sulfition besetzen eine Koordinationsstelle<sup>1)</sup>. Bei der „normalen“ Säure  $\text{H}_4[\text{Co}(\text{CN})_5\text{S}_2\text{O}_3]$  und ihren Salzen vermittelt ein Sauerstoffatom, bei der „iso“-Form ein Schwefelatom die Bindung zwischen Kobalt- und Thiosulfation. Dies kann aus den Extinktionskurven der genannten Komplexe nicht gefolgert werden, da in der Extinktionskurve der Isosäure die Bandenstruktur zwischen  $680$  und  $300\text{ m}\mu$ , wahrscheinlich wegen der Bildung von kolloidem Schwefel, vollständig verwischt ist.

$\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_5\text{S}_2\text{O}_3]$  und  $\text{H}_4[\text{Co}(\text{CN})_5\text{S}_2\text{O}_3]$  sollten in verdünnten Lösungen die gleichen Extinktionskurven haben. Die Kurve der letztgenannten Verbindung läuft jedoch tiefer. Eine einwandfreie Erklärung dafür steht noch aus.

$\text{K}[\text{Co}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  polymerisiert sich in der Lösung<sup>2)</sup>. Hierauf weist die Verwischung der Absorptionsbanden zwischen  $400$  und  $700\text{ m}\mu$  hin.

Die Molekularvolumina der Cyanokomplexe nehmen in der Reihe  $[\text{Co}(\text{CN})_4(\text{SO}_3)_2]^{5-} \longrightarrow [\text{Co}(\text{CN})_5\text{S}_2\text{O}_3]^{4-} \longrightarrow [\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  ab<sup>3)</sup>. Mit der Abnahme des Ionenvolumens, d. h. mit der Verstärkung der koordinativen Bindung, werden die Banden verschärft und nach den kurzen Wellen verschoben.

### Zum Mechanismus der Lichtabsorption

In der erwähnten früheren Arbeit<sup>4)</sup> wurde der Mechanismus der Lichtabsorption der Kobaltkomplexe behandelt. Die seit dieser Zeit erschienenen Arbeiten verschiedener Forscher bzw. die im hiesigen Institut an Komplexen von anderen Metallen ausgeführten Extinktionsmessungen<sup>5)</sup> machen es erwünscht, das damals Gesagte zu ergänzen und zu präzisieren.

<sup>1)</sup> P. RAY u. S. CH. CHACHRABARTY, Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933), 173.

<sup>2)</sup> P. RAY u. T. GUPTACHANDHURI, Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934), 154.

<sup>3)</sup> P. RAY u. S. CH. CHACHRABARTY, Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933), 173.

<sup>4)</sup> Á. v. KISS u. D. v. CZEGLÉDY, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1938), 407.

<sup>5)</sup> Á. v. KISS u. Mitarbeiter, Z. physik. Chem. Abt. A **186** (1940), 239; **187** (1940), 211; Z. anorg. allg. Chem. **244** (1940), 98; **245** (1941), 355; Acta chem., mineral. physic Univ. Szeged **7** (1939), 119.

Den ersten Übergängen der koordinativen Bindungselektronen bzw. denen der eigenen Elektronen des Kobaltions wird je eine Bande zukommen. Die Anzahl dieser Banden hängt von der Anzahl der durch die genannten Elektronen besetzten Schalen ab. Da bei den verschiedenen Komplexen die Elektronenverteilung (d. h. die Anzahl der besetzten Schalen) verschieden sein kann, wird die Anzahl der Banden verschieden ausfallen.

Bedeutet die ersten Übergänge der koordinativen Bindungselektronen nur eine Lockerung und keine Lösung der Bindung, so hat man noch mit den Dissoziationsbanden zu rechnen. Ihre Anzahl hängt davon ab, wieviel verschiedene Liganden gleichzeitig gebunden werden. Dazu kommt noch die Ionisationsbande des Zentralions, weiterhin die selektive Absorption der Liganden. Diese kann wiederum zusammengesetzt sein, d. h. aus mehreren Banden bestehen.

Die Lage der Banden hängt von den Energieverhältnissen der Grund- und der angeregten Zustände ab. Die Höhe der Banden ist durch die Übergangswahrscheinlichkeit bedingt.

Aus diesen „Teil“banden setzen sich die Banden der Extinktionskurven von Kobaltikomplexen in einstweilen unaufgeklärter Weise zusammen. Bei der Verschmelzung können auch Banden verschiedener Herkunft zu einer Bande vereinigt werden<sup>1)</sup>. Da die relative Lage der Teilbanden von den in der Koordinationszone gebundenen Liganden abhängt, können bei den verschiedenen Komplexen die als korrespondierend angesehenen Banden verschiedene Teilbanden enthalten.

Auf Grund der Versuchsdaten der früheren Arbeit<sup>2)</sup> wurde geschlossen, daß von den Banden mit  $\log \epsilon < 2$  die erste den Übergängen der Bindungselektronen, die zweite denen der eigenen Elektronen entspricht. Die viel höheren Banden ( $\log \epsilon > 2$ ) in der Gegend von  $200 \text{ m}\mu$  sind Dissoziationsbanden. Später hat TSUCHIDA<sup>3)</sup> die verschiedenen Theorien des Entstehungsmechanismus besprochen. Nach ihm gehört im Gegensatz zu der von uns geäußerten Auffassung die erste Bande den Übergängen der eigenen Elektronen des Kobaltions, die zweite denen der koordinativen Bindungselektronen an. Es spricht für diese und gegen unsere Auffassung, daß eine Bestrahlung mit Strahlen der Wellenlänge der zweiten

<sup>1)</sup> W. KUHN u. K. BEIN, Z. anorg. allg. Chem. **216** (1934), 360.

<sup>2)</sup> Á. v. KISS u. D. v. CZEGLÉDY, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1938), 407.

<sup>3)</sup> R. TSUCHIDA, Bull. chem. Soc. Japan **13** (1938), 436.



Bande eine Photolyse verursacht<sup>1)</sup>. Die übrigen von ihm angeführten Beweise sind u. E. mit beiden Erklärungsweisen vereinbar. Da nach dem Vorhergesagten besonders die erste Bande zusammengesetzt sein wird, ist die Aufklärung dieser Frage mit der Entscheidung der Herkunft der Teilbanden eng verknüpft. Wenn die Behauptung von TSUCHIDA, daß die dritte Bande in der Gegend von 200 m $\mu$  die Komplexe mit koordinativer Bindung charakterisiert, richtig ist, so ist seine weitere Annahme<sup>2)</sup>, daß die dritte Bande bei den Komplexen mit negativen Liganden in trans-Stellung vorkommt, überflüssig. Sie steht auch mit den jetzigen Versuchsdaten<sup>3)</sup> in Widerspruch.

Tabelle 1

	1 s	2 s	2 p	3 s	3 p	3 d	4 s	4 p
Kobaltion .....	2	2	6	2	6	4	2	—
Komplex .....	2	2	6	2	6	4+(6)	2	(6)

Die angegebene Elektronenverteilung (Tabelle 1) ist bei den Komplexen mit einer Art von Liganden wahrscheinlich<sup>4)</sup>. Dafür, daß bei den Komplexen mit verschiedenen Liganden wie  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3]^+$ ,  $[\text{Coen}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$ ,  $[\text{Co}(\text{CN})_4(\text{SO}_3)_2]^{5-}$ ,  $[\text{Co}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ ,  $[\text{Co}(\text{CN})_3\text{S}_2\text{O}_3]^{4-}$ ,  $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  die Bindungselektronen nicht nur auf die 3d- und die 4p-Schale, sondern auch auf andere Niveaus verteilt sind, spricht die Verbreiterung der ersten Bande bzw. die Verwischung derjenigen Bandenstruktur, welche bei den Komplexen mit nur einer Art von Liganden wie  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{CoEn}_3]^{3+}$  usw. zu beobachten ist.

Die großen Unterschiede der Extinktionskurven von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3]^{4-}$  bzw.  $[\text{Coen}_3]^{3+}$  und  $[\text{Coen}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$  kann man verstehen, wenn man die hohen Banden bei 290 und 335 m $\mu$  als deformierte und stark nach langen Wellen verschobene Banden des Thiosulfations auffaßt. Denkt man sich nämlich die Extinktionskurven von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Coen}_3]^{3+}$  und  $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$  in Richtung langer Wellen verschoben, so erhält man durch Addition ähnliche Extinktionskurven, wie man sie bei  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3]^+$  und  $[\text{Coen}_2\text{S}_2\text{O}_3]^+$  findet.

<sup>1)</sup> J. VRANEK, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **23** (1917), 336; F. M. JÄGER, Rec. trav. chim Pays-Bas **38** (1919), 249; R. SCHWARZ u. Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **58** (1925), 746; **60** (1927), 65, 69.

<sup>2)</sup> R. TSUCHIDA u. J. KASHIMOTA, Bull. chem. Soc. Japan **11** (1936), 785.

<sup>3)</sup> Á. v. KISS u. D. v. CZEGLÉDY, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1938), 407.

<sup>4)</sup> In der früheren Arbeit, Á. v. KISS u. D. v. CZEGLÉDY, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1938), 407, sind in der Bezifferung der Elektronen Druckfehler unterlaufen.

Bei  $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{S}_2\text{O}_3]^{4-}$  und  $[\text{Co}(\text{CN})_4(\text{SO}_3)_2]^{5-}$  lockern die  $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$  und  $[\text{SO}_3]^{2-}$ -Ionen die Bindung der Cyanionen, worauf die starke Verschiebung der Banden von  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3+}$  nach langen Wellen zu hinweist. In der soeben besprochenen Weise kann man aus den Extinktionskurven von  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  und  $[\text{S}_3\text{O}_3]^{2-}$  bzw.  $[\text{SO}_3]^{2-}$  die Kurven von  $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{S}_2\text{O}_3]^{4-}$  und  $[\text{Co}(\text{CN})_4(\text{SO}_3)_2]^{5-}$  aufbauen. Die Banden bei 270 und 275  $\text{m}\mu$  würden demnach dem  $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$  bzw. dem  $[\text{SO}_3]^{2-}$ -Ion zukommen.

Zersetzung bzw. Polymerisation stören die Analyse der Extinktionskurven der untersuchten Komplexe. Wenn daher die Messung der Lichtabsorption der von RAY hergestellten interessanten Komplexe aus diesem Grunde nicht in dem erhofften Maße zur Lösung der gestellten Fragen geführt hat, erweitern die Ergebnisse doch unsere Kenntnisse über den Mechanismus der Lichtabsorption von Kobaltkomplexen. Die besprochenen Fragen können durch Untersuchung anderer Kobaltkomplexe mit verschiedenen Liganden beantwortet werden. In dieser Richtung sind Versuche im Gange, über die wir später berichten werden.

### Zusammenfassung

Es wurden die Extinktionskurven der komplexen Kobaltionen:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $\text{Coen}_3]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3]^+$ ,  $\text{Coen}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$ ,  $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{S}_2\text{O}_3]^{4-}$ ,  $[\text{Co}(\text{CN})_4(\text{SO}_3)_2]^{5-}$ ,  $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  und  $[\text{Co}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  im Wasser als Lösungsmittel bei Zimmertemperatur zwischen 200 und 700  $\text{m}\mu$  bestimmt.

Es wird die Anordnung der in der Lichtabsorption beteiligten Elektronen besprochen, an Hand dieses anschaulichen Modelles der Entstehungsmechanismus der Absorptionsbanden erörtert und auf die Gesetzmäßigkeiten zwischen Lichtabsorption und Konstitution hingewiesen. Schließlich werden die Ursachen der Bandenverschiebung, ihrer Verbreiterung sowie der Strukturänderung der Extinktionskurven beim Einführen von verschiedenen Liganden in die Koordinationszone des Komplexes erörtert.

Auch an dieser Stelle möchten wir dem ROCKEFELLER-Fonds für die Unterstützung dieser Arbeit danken.

*Szeged, Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität, Oktober 1940.*

Bei der Redaktion eingegangen am 21. November 1940.



Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 96.<sup>1)</sup>

## Tantalphosphide

VON MARIA ZUMBUSCH<sup>2)</sup> UND WILHELM BILTZ

Mit 2 Abbildungen im Text

Über Verbindungen zwischen Tantal und Phosphor war bisher nichts bekannt. E. HEINERTH und W. BILTZ<sup>3)</sup> waren durch Erhitzen von Tantal-Blech und Phosphor bei etwa 550° nicht zum Ziele gekommen, begründeten aber andererseits, daß dieser Versager nicht das Wesen der Sache betreffe. In der Tat gelang es nunmehr, bei vervollkommneter Versuchstechnik (feiner verteiltes Metall, höhere Temperatur und höherer Druck) Tantalphosphide darzustellen. Es sind deren zwei: Das Tantaldiphosphid  $TaP_2$  und das Tantalmonophosphid  $TaP$ . Anzeichen für das Bestehen anderer Tantalphosphide ergaben sich nicht. Aber das Monophosphid ist dimorph.

§ 1. Als Ausgangsmaterial stand reinstes Tantal-Blech der Siemenswerke zur Verfügung. Es wurde durch Feilen zerkleinert und das Feilicht durch Sieben in verschiedene Anteile (Din 100, 70, 50 und 30-Sieb) zerlegt. Daß bei der Zerkleinerung keine Schädigung der Reinheit des Metalles stattgefunden hatte, bewies die Verbrennungsanalyse, die mit den hier üblichen Vorsichtsmaßregeln, anfangs mit Sauerstoff unter Unterdruck vorgenommen wurde. Aus der Auswaage an  $Ta_2O_5$  ergab sich für

feinstes Pulver (Din 100) 99,92% Ta

gröberen Anteil (Din 50) 99,95% Ta.

Die Abweichungen liegen innerhalb der Analysenfehler; selbst wenn man den Unterschied gegen 100 als reell betrachten und als

<sup>1)</sup> Beitrag 95, Uranphosphide, M. HEIMBRECHT, M. ZUMBUSCH u. W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. **245** (1940), 391.

<sup>2)</sup> D 89, 2. Teil.

<sup>3)</sup> E. HEINERTH u. W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. **198** (1931), 175.

Z. anorg. allg. Chem. Bd. 246.

Sauerstoff bzw. als Tantaloxyd in Rechnung setzen wollte, ergäbe sich mit 99,8 bzw. 99,6% Metallgehalt immer noch ein hinreichend hoher Reinheitsgrad. Das war nicht in diesem Maße der Fall bei einem Muster von Tantal-Pulver; dieses ergab, im Vakuum bei 120° getrocknet, bei der Verbrennungsanalyse 99,5 bis 99,6% Ta, d. h. bei Umrechnung auf einen Oxydgehalt nur 97—98% Metall. Wir haben daher stets mit dem Feilicht aus Tantal-Blech gearbeitet. Der Minderfeingehalt des Pulvers mag damit zusammenhängen, daß es, wie wir uns überzeugten, Fremdgas gelöst bzw. eingeschlossen enthielt.

Ein analytische Trennung von Tantal und Phosphor läßt sich nach den vorliegenden, auch von uns bestätigten Erfahrungen selbst bei erheblichem Arbeitsaufwand nur mit bescheidener Genauigkeit durchführen. Es ist darum viel ratsamer, die Zusammensetzung der Tantalphosphidpräparate nach Einwaage und Auswaage zu begutachten. Die eingewogene Tantalmetallmenge befand sich im allgemeinen in einem K-Masse-Tiegel, dessen Gewichtszunahme nach dem Aufphosphorieren festgestellt wurde. Der Rest des in das Syntheserohr eingewogenen Phosphors wurde entweder unmittelbar durch Rückwaage bestimmt oder er wurde gesammelt, oxydiert und analytisch nach Woy ermittelt; dieses letztere empfahl sich nur, wenn es sich um ganz geringe Phosphorreste handelte. Die Bestimmung der Präparate-Zusammensetzung auf Grund der Gewichtszunahme des Metalles und auf Grund der Ermittlung des nicht gebundenen Phosphors stimmte bis auf wenige Hundertstelgrammatome überein. Vielfach war die Phosphoraufnahme durch das Tantal vollständig, so daß sich irgendwelche mittelbare oder unmittelbare Analyse des Präparates erübrigte.

§ 2. Herstellung der Präparate. Am bequemsten kamen wir in unserer Versuchsanordnung mit ungleichmäßig geheiztem Quarzrohre (Metallseite bis 950°; Phosphorseite 450—530°) „nach Faraday“ zum Erfolg. Ein Vorversuch mit dem oben erwähnten Tantal-Pulver, bei dem das Pulver in der Atmosphäre hochgespannten Phosphordampfes schnell auf 940° erhitzt worden war, zeigte, daß allerdings unter diesen Bedingungen die Reaktion allzu lebhaft verläuft; das Präparat war teilweise zusammengesintert, hatte also offenbar Reaktionstemperaturen erreicht, die dem Schmelzgebiete nicht allzu fern lagen und hatte demgemäß keineswegs soviel Phosphor addiert, wie nach der Einwaage  $\text{Ta} : \text{P} = 1 : 4,2$  zu erwarten gewesen wäre, sondern nur bis  $\text{TaP}_{1,66}$  (Tabelle 1. Nr. F<sub>4</sub>). Tantal-Blechschnitzel überzogen



sich in Bestätigung unseres Fehlversuches vor 10 Jahren andererseits unter den gleichen Bedingungen nur mit einer schwarzen Phosphidschicht, so daß die Durchschnittszusammensetzung bei  $\text{TaP}_{0,2}$  lag.

Tabelle 1

## Herstellung von Tantalphosphidpräparaten

Tantal-Feilicht 2—2,5 g; roter Phosphor 1,4—1,6 g; *R* = Röntgenbild

Protokoll-Nr.	Einwaage Atome Ta: Atome P	Erhitzungszeit in Std.	Temp. in $t^{\circ}$		Abkühlung	<i>n</i> Atome P im Präp.	Verwendung
			Ta-Seite	P-Seite			
F <sub>4</sub> Tantal-Pulver	1 : 4,24	30—40	940	460	—	1,66 gesint.	<i>R</i>
F <sub>6</sub> Din 50	1 : 3,96	28 10	750—850 950	500 520	langsam in 24 Std.	1,49	<i>R</i> ; Aufphosphorung
F <sub>5</sub> Din 70	1 : 4,19	24 12	750 950	490 490	schnell; Ofen ausgeschaltet	1,96	<i>R</i> ; präparat. Abbau; Aufphosphorung
F <sub>7</sub> Din 30	1 : 4,02	30 10	750 950	500 500	relativ schnell in 12 Std.	2,01	Präparat. Abbau

Um das Temperaturgebiet beginnender Reaktion kennen zu lernen, erhitzen wir ein Tantal-Feilicht in einem Schiffchen im geschlossenen Ende eines aus einem Ofen frei herausragenden Quarzrohres, dessen anderer Teil, mit Phosphor beschickt, in einem Ofen von 350 bis 500° erwärmt wurde. Die Erhitzung des somit frei sichtbaren Metall-Feilichts erfolgte mit freier Flamme, die Temperaturmessung mit einem über dem Metall angebrachten Thermoelemente. Bis 750° war dem Auge keine Reaktion sichtbar, wohl aber hatte der Schiffcheninhalt Phosphor aufgenommen und entsprach der Formel:  $\text{TaP}_{0,35}$ . Daraus ergaben sich die geeigneten Versuchsbedingungen: Erhitzen von Tantal-Feilicht bis 750°, Verweilen bei dieser Temperatur, Temperatursteigerung bis 950°, alles in einer Phosphordampf-atmosphäre, die einer Temperatur von 450 bis 530° entsprach. Aber hinsichtlich der Abkühlungsbedingungen ist noch ein Zusatz nötig: Wie die tensionsanalytische Messung ergab, besitzt Tantaldiphosphid bei 800—850° schon beträchtliche Phosphortensionen. Beim Abkühlen des zur Herstellung von  $\text{TaP}_2$  benutzten Quarzrohres kann es vorkommen, daß der Vorrat an Phosphorüberschuß zu schnell erkaltet,

als daß er eine den Zersetzungsdruck des noch heißen Tantalphosphids überschreitende Phosphortension sicher zu liefern vermag; dann kann ein ungewollter Abbau des Präparats eintreten, begreiflicherweise um so merklicher, je länger es diesen ungünstigen Bedingungen unterliegt (vgl. Tabelle 1  $F_6$ ). Es ist also ratsam, die Abkühlungsperiode nicht allzu stark zu verlängern. Wie man sieht, ist ein gewisses Einfühlen in die Bedingungen der Reaktion Tantal/Phosphor nötig; aber dann kann man sie ganz glatt handhaben, wie unter den Beispielen der Tabelle 1 Nr.  $F_5$  und Nr.  $F_7$  zeigen. Diese beiden Präparate waren lockere, schwarze Pulver, deren Teilchen bei Vergrößerung vielfach noch die Form des ursprünglichen Metall-Feilichts erkennen ließen. Ihre Zusammensetzung ließ bereits darauf schließen, daß  $TaP_2$  die Grenzverbindung ist. Dies bestätigten Druckversuche bei  $830^\circ$  mit einem Phosphorüberschusse  $Ta:P = 1:4$ , bei denen Präparat  $F_6$  den fehlenden Phosphorgehalt bis  $n = 2,02$  aufnahm und Präparat  $F_5$  nur unwesentlich weiter, nämlich bis  $n = 2,04$  aufgephosphort wurde. Damit ist unter unseren Versuchsbedingungen Tantaldiphosphid als phosphorreichste Grenzverbindung zu betrachten.

§ 3. Die Tensionsanalyse erstreckte sich über das Gebiet  $TaP_2/TaP$ . Aus Tabelle 2 und Abb. 1 ist abzulesen, daß  $TaP_2$  von dem absichtlich zugesetzten Phosphor nur unwesentliche Mengen

Tabelle 2  
Tensionsanalyse des Systems  $TaP_2/TaP$

I. 1,4998 g $TaP_{2,04}$ (Präparat $F_5$ ) und 0,1801 g P; $n$ = Atome P auf 1 Atom Ta												
$395^\circ$				$816^\circ$								
$n$	2,82	2,07	2,06	(1,78)	1,66	1,50	1,31	1,18	1,14	1,07	1,05	1,04
$p_u$ mm	366	36	1	(210)	231	233	233	216	184	107	60	0
II. 2,2574 g $TaP_{2,02}$ (Präparat $F_6$ )												
$816^\circ$												
$n$	(1,94) 1,86 1,84 1,43 1,12											
$p_u$ mm	(212) 236 238 234 —											

in lockerer Bindung gelöst aufnimmt, daß bis Tantalmonophosphid ein Zweiphasensystem folgt, daß Zwischenverbindungen fehlen und das Lösevermögen von  $TaP$  für  $TaP_2$  nicht besonders ausgeprägt ist. Als Sonderheit, wie wir sie freilich bei unseren tensionsanalytischen Arbeiten häufig antrafen, ist nur zu vermerken, daß u. U.



die ersten Drucke (in Tabelle 2 und Abb. 1 geklammert) des Zweiphasengebietes tiefer lagen, als sie sollten. Die übliche Erklärung, daß es sich hierum Umhüllungserscheinungen handelt, dürfte auch hier zutreffen und könnte auch im phosphorärmeren Gebiete unseres  $\text{TaP}_2/\text{TaP}$ -Systems geltend gemacht werden, so daß es sich bei den niedrigeren Drucken dort in Wirklichkeit überhaupt nicht um ein Aufnahmevermögen des TaP für  $\text{TaP}_2$ , sondern um Effekte handelt, die in Unvollkommenheiten des Erscheinungsbildes liegen. Die Einstellgeschwindigkeit war gering; 30 Stunden waren im allgemeinen nötig, um brauchbare Endwerte zu erhalten. Die Einstellung von oben war entsprechend noch langsamer (vgl. die Bemerkungen im Texte zu Tabelle 3).

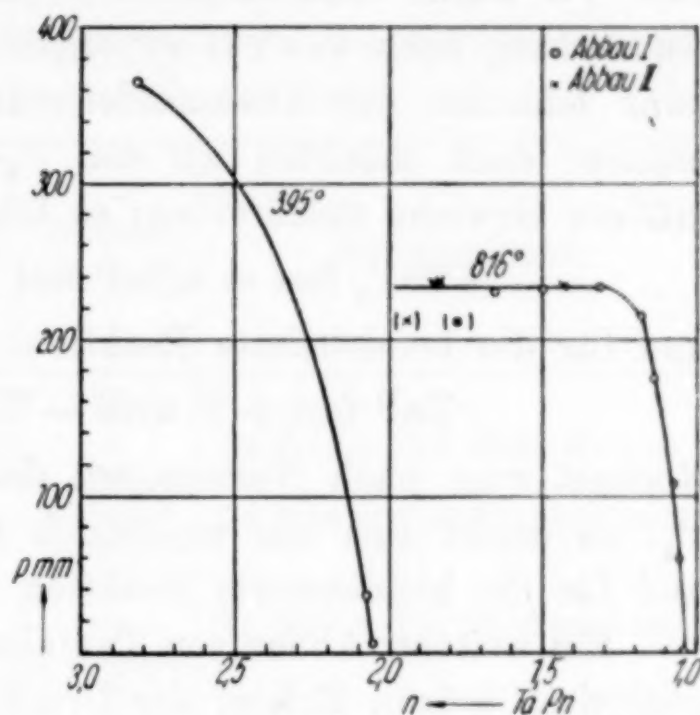

Abb. 1. Tensionsanalyse  $\text{TaP}_2/\text{TaP}$ 

Tabelle 3

Temperaturabhängigkeit der Phosphortension von  $\text{TaP}_2$ 

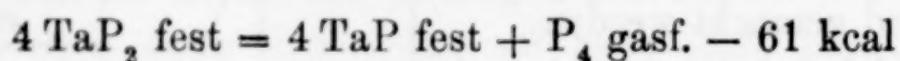
Präparat:  $n = 1,41$  bis  $1,44$  P, d. h. aus der Mitte des Zweiphasengebietes

$t^0$ .....	787	816	836	846
$T^0$ .....	1060	1089	1109	1119
$\Sigma p$ mm ....	118	235 <sup>1)</sup>	420	523
$p_2$ mm .....	7	14	23	29
$p_4$ mm .....	111	221	397	494

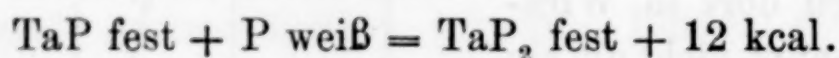
Die Temperaturabhängigkeit der Phosphortension von Tantalidphosphid (Tabelle 3) ließ sich bei der Trägheit der Einstellungen keineswegs mit großer Sicherheit festlegen. Gegen grobe Entstellungen der Wirklichkeit schützten freilich Beobachtungen bei Drucken, die über den von unten erreichten Werten eingestellt waren; sie zeigten bei zweitägiger Verfolgung des Druckverlaufes den erwarteten Druckabfall, ohne allerdings in dieser Zeit die als maßgebend betrachteten von unten her eingestellten Werte zu erreichen.

<sup>1)</sup> Aus der Isothermen.

In unserem Temperatur-/Druck-Bereiche tritt, wenn auch in untergeordnetem Maße, neben der Molekülart  $P_4$  die Molekülart  $P_2$  auf. Es wurde dementsprechend unterteilt. Die thermochemische Auswertung nach VAN'T HOFF ergab für beide Fälle Werte, die sich zwar fehlerlos der Dissoziationswärme  $P_4 \rightleftharpoons 2 P_2 - 52 \text{ kcal}$  zuordnen; doch möchten wir den  $P_4$ -Drucken, als den höheren, das größere Gewicht zuschreiben; es folgt dann:



und für die kondensierte Reaktion:



Rechnet man nach NERNST mit der chemischen Konstanten 4 für  $P_4$ , so ergibt sich ein wesentlich tieferer Wert von etwa 50 kcal und für die kondensierte Reaktion von 9 kcal.

Ein weiterer Abbau von Tantalmonophosphid versprach tensionsanalytisch keinen Erfolg; der Druck blieb bei  $1050^\circ$  für unser Gerät unmeßbar klein. Ebensowenig ließ sich im präparativen Maßstabe bei laufender Hochvakuumpumpe ein Abbau erzielen. Dem präparativen Abbau von  $\text{TaP}_2$  zu  $\text{TaP}$  haben wir indessen im Verein mit Synthesen phosphorärmerer Präparate Aufmerksamkeit geschenkt, weil sich herausstellte, daß Tantalmonophosphid auf diesen beiden Wegen in zwei nach den Röntgenaufnahmen verschiedenen Modifikationen aufzutreten vermag.

§ 4. Das Gebiet Tantalmonophosphid-Tantal wurde zunächst in den Versuchen der Tabelle 4 abgesucht. In der üblichen Anordnung der Drucksynthesen (K-Masse-Tiegel im Quarzrohr) wurden die auf Zehntel Milligramme genau eingewogenen Elemente bei den angegebenen Temperaturen zur Reaktion gebracht, wobei niemals ein Rest unverbrauchten Phosphors blieb. Die Röntgenbilder nach der Synthese und nach sehr langem, bis zu 5 Tagen fortgesetzten Tempern (Versuch Nr.  $R_9$ ) waren gleich und ziemlich einfach. Hiernach tritt neben metallischem Tantal im Gebiete bis  $n = 0,96$  nur ein einziger neuer Stoff auf, dessen Bild von dem komplizierten des Tantaldiphosphids (vgl. Abb. 2 Nr. 1  $\text{TaP}_2$  und  $\text{TaP}$  Nr. 3 bzw. Nr. 5) durchaus verschieden ist, und das wir, wie zu zeigen ist, dem Tantalmonophosphid und zwar der weniger beständigen Formart dieses Stoffes zuzuschreiben haben. Hinsichtlich des Homogenitätsbereiches dieses Stoffes wäre zu sagen, daß eine nennenswerte Mischbarkeit mit metallischem Tantal wahrscheinlich nicht vorliegt; die  $\text{TaP}$ -Linien erscheinen nirgends verschoben; der in § 2 erwähnte



Tabelle 4

Herstellung und Röntgenbilder (Ni-gefilterte  $\text{Cu}_K$ -Strahlung)  
von Tantalphosphidpräparaten mit  $P < 1$

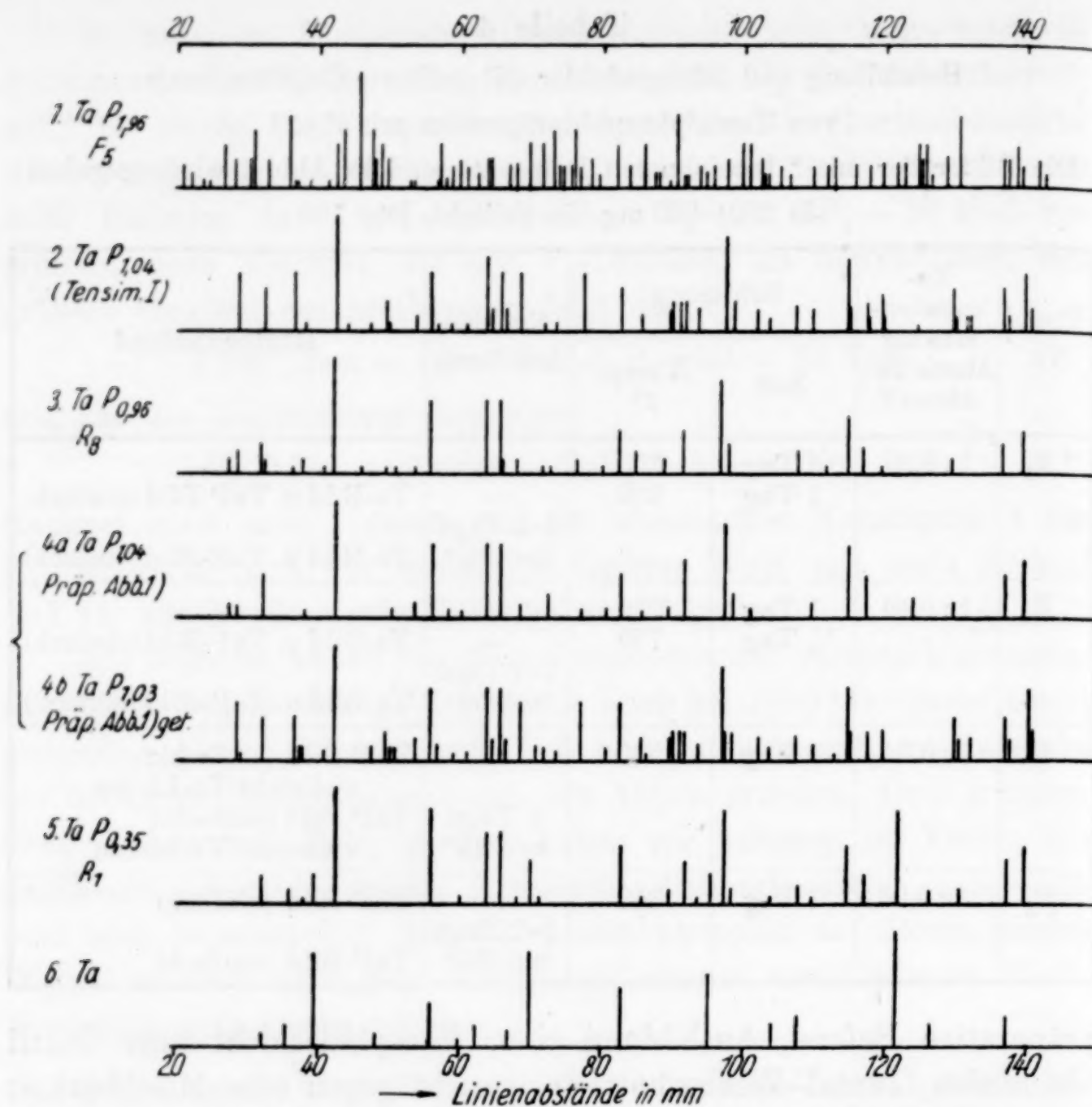
Die Bilder der mit \* bezeichneten Präparate sind in Abb. 2 wiedergegeben  
Je 200—300 mg Ta-Feilicht, Din 100

Prot.- Nr.	Zu- sammen- setzung Atome Ta: Atome P	Erhitzung		Nachbe- handlung	Röntgenbefund
		Zeit	Temp. $t^\circ$		
* $R_1$	1 : 0,35	1 Tag 1 Tag	750 950	— — 1–2 Tage bei 950°	— Ta-Bild u. TaP-Bild (einfach) Ta-Bild u. TaP-Bild (einfach)
$R_2$	1 : 0,49	1 Tag $\frac{1}{2}$ Tag	950 750	— — 1–2 Tage bei 950°	— Ta-Bild u. TaP-Bild (einfach) Ta-Bild u. TaP-Bild (einfach)
$R_9$	1 : 0,74	1 Tag	950	— 5 Tage bei 940°	TaP-Bild (einfach); vielleicht Ta-Linien TaP-Bild (einfach); vielleicht Ta-Linien
* $R_8$	1 : 0,96	1 Tag	950	— 1–2 Tage bei 950°	TaP-Bild (einfach) TaP-Bild (einfach)

präparative Befund, Ausbildung einer Phosphidschicht über duktil bleibenden Tantal-Blechschnitzeln, spricht gegen eine Mischbarkeit Ta/TaP. Daß man auf den Bildern  $n = 0,74$  bzw. 0,96 Ta-Linien kaum bzw. nicht gesondert wahrnimmt, ist nicht verwunderlich, weil die betreffenden Linien solchen von TaP nicht allzufern liegen.

§ 5. Eine Sonderheit ergab sich insofern, als die Bilder der durch tensimetrischen Abbau erhaltenen Tantalmonophosphidpräparate ( $n = 1,04$  und 1,12) mit dem einfachen TaP-Typ nicht übereinstimmen, sondern linienreicher sind. Zwar finden sich in dem linienreichen Tantalmonophosphidmuster sämtliche Linien des einfachen, aber außerdem Zusatzlinien<sup>1)</sup> (vgl. Abb. 2 Nr. 2). Versuche, die Struktur dieser beiden Tantalmonophosphid-Modifikationen aufzuklären, sind im Gange; doch soll darüber erst später berichtet werden; bemerkenswerterweise liegen nämlich beim Niob die Verhältnisse ganz ähnlich, ja, man wird von einem völligen Isomorphismus bzw. Isodimorphismus der Niob- und Tantalphosphide sprechen

<sup>1)</sup> Vielleicht Überstrukturlinien.

Abb. 2. Röntgenbilder zum System Ta/P.  $Cu_K$ -Strahlung

müssen. Im vorliegenden Zusammenhange wird nur über die Bildungs- bzw. Existenzbedingungen der Tantalmonophosphid-Modifikationen berichtet.

Die Modifikation mit dem linienreichen Bild fand sich nicht nur in den Endprodukten des tensimetrischen Tantaldiphosphidabbaues, die ja einer sehr langen Hochtemperatureinwirkung ausgesetzt gewesen waren, sondern auch nach Drucksynthesen der Elemente (24 Stunden bei  $950^\circ$ ), sofern nur die Phosphormenge  $n > 1$  war. Als man Tantal-Feilicht (Din 100) im Verhältnis 1:1,07 bzw. 1:1,61 phosphorierte, wurde zwar die dargebotene Phosphormenge keineswegs völlig, sondern nur bis TaP aufgenommen; aber dieses TaP zeigte das linienreiche Bild. Wir haben die Modifikation mit dem linienreichen Bild nicht in die mit dem einfachen Bild umwandeln können. Weder gelang das durch längeres Erhitzen



mit metallischem Tantal, obwohl dabei die Durchschnittszusammensetzungen der Mischungen in das Gebiet des § 4 fielen, wo bei direkter Synthese das einfache Bild auftrat; noch zeigte sich irgendeine röntgenographische Änderung, wenn man sie  $\frac{1}{2}$ —1 Tag bei 950 bzw. 1150° temperierte und dann abschreckte: Das linienreiche Bild blieb erhalten. Wir müssen somit diese Modifikation des

Tabelle 5

Abbau von  $\text{TaP}_2$  zu „ $\text{TaP}$  einfach“ und Umwandlung in die stabile Formart  
Die Bilder der mit \* bezeichneten Präparate sind in Abb. 2 wiedergegeben

Nr.	Ausgangsstoff	Abbau		n	R-Bild	Umwandlung		R-Bild
		Zeit	Temp. t°			Zeit	Temp. t°	
* 1)	$\text{TaP}_{1.96}$ ; $\text{F}_5$	5 Std.	720—810	1,04	einfach	12 Std.	950	
		11 „	etappenweise bis 1100	* 1,04	einfach	langsam angeheizt u. abgekühlt		* linienreicher <sup>1)</sup>
2)	$\text{TaP}_{2.01}$ ; $\text{F}_7$	3 Std.	850	1,09				
		2 „	950	1,09	einfach	20 Std.	950	linienreicher
3)	$\text{TaP}_{1.96}$ ; $\text{F}_5$	3 Std.	850	1,05	einfach			
		3 „	1080	1,05	einfach	12 Std.	950	linienreicher
4)	$\text{TaP}_{2.01}$ ; $\text{F}_7$ 1—2 Tage bei 950° getempert	3 Std.	950	1,03	—	12 Std.	950	
		2 „	1050	1,03	einfach	langsam angeheizt u. abgekühlt		linienreicher

<sup>1)</sup> In diesem Beispiel war der linienreichere Typ am besten ausgebildet.

Tantalmonophosphids, die das linienreiche Bild zeigt, als die absolut stabile Formart des Stoffes betrachten. Eben diese Monophosphidformart tritt normalerweise bei Niob in Erscheinung. Nun gelang es zwar durchaus nicht, die einfache Tantalmonophosphid-Modifikation, wie sie im Gebiete  $\text{Ta}/\text{TaP}$  (Tabelle 4) entsteht, in die Modifikation umzuwandeln, die wir soeben als die absolut stabile bezeichneten. Es kann schwerlich anders sein, als daß der Fremdstoff — hier das Tantalmetall — auf die minderbeständige Formart mit dem linienarmen Bild einen stabilisierenden Einfluß ausübt. Ähnliche, ja vielleicht noch auffälligere Stabilisierungen durch kleine Fremdstoffgehalte sind uns bei den Modifikationen des Nickelsulfids

begegnet<sup>1)</sup>. Dagegen gelang es, bei Ausschaltung elementaren Tantals in ursprünglich phosphorreicherem Gebiete das einfache Tantalmonophosphid zu erhalten, das sich hier als instabil erweist:

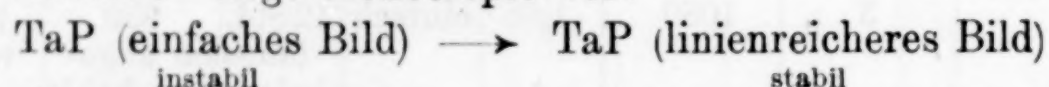
§ 6. Diese Darstellung instabiler Tantalmonophosphidpräparate erfolgte durch präparativen Abbau von Tantaldiphosphid bei laufender Pumpe im Hochvakuum von  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  mm. Die Einzelheiten gibt Tabelle 5 (S. 43). Wie man sieht, verliert das Diphosphid im Hochvakuum bei etwa 800—900° rund die Hälfte des Phosphors schon in 3 Stunden. Diese Monophosphidpräparate,  $\text{TaP}_{1,09}$  bis  $\text{TaP}_{1,03}$  zeigten das einfache Linienmuster; beim Tempern im Druckrohr bei 950° entstand die Modifikation mit dem linienreichen Bild<sup>2)</sup>. Abb. 2 Nr. 4a und 4b zeigt die Bilder von  $\text{TaP}_{1,03}$  vor und nach der Umwandlung.

Hiernach läßt sich der Dimorphismus des Tantalmonophosphids beschreiben, wie folgt:

1. Beim Abbau von Tantaldiphosphid entsteht primär die Modifikation mit einfachem Röntgenbild, die sich indessen bei weiterem Erhitzen in die Modifikation mit linienreicherem Bild umwandelt.

2. Eine Umwandlung der Modifikation mit linienreicherem Bild in die einfachere wurde nicht beobachtet.

3. Hiernach liegt Monotropie vor:



4. Überschüssiges elementares Tantal stabilisiert die einfachere TaP-Form, so daß sich im Gebiete Ta/TaP die unter Ziffer 3 genannte monotrope Umwandlung nicht erzwingen ließ.

§ 7. Folgende Dichten wurden beobachtet:

Präparat	$d_{25/4^\circ}$	Molvol.	P-Inkrement für Ta = 10,9
$\text{TaP}_{2,04}$ ; aus $\text{F}_5$ aufgephosphort; diente für Tensimeterversuch I	$\left. \begin{matrix} 8,39 \\ 8,42 \end{matrix} \right\} 8,41$	29,0	8,9
$\text{TaP}_{1,04}$ ; erhalten durch Tensimeterabb. I; stabile Modifikation mit linienreichem Bild	$\left. \begin{matrix} 10,84 \\ 10,86 \end{matrix} \right\} 10,85$	19,6	8,4

<sup>1)</sup> Die Rückumwandlung der hexagonalen Hochtemperaturform von NiS in Millerit wird durch sehr geringe Schwefelüberschüsse (Formel  $\text{NiS}_{1,03}$  statt NiS) oder durch ganz artfremde Zusätze, wie Gangart oder Quarzmehl, bis zur Unmerklichkeit gehemmt. W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. 228 (1936), 287.

<sup>2)</sup> Recht lehrreich war in dieser Reihe ein Versuch, bei dem das einfache Bild trotz Temperns nur höchst unvollkommen umgewandelt wurde; wie sich herausstellte, lag dies am Ausgangsmaterial, das zwar formelgemäß Diphosphid war, offenbar aber zum Teil noch Tantalmetall enthielt, das nicht in Reaktion getreten war und jene Stabilisierung bewirkte. Beseitigte man die Ungleichteiligkeit des Ausgangsmaterials durch Tempern, so verlief die Umwandlung glatt.



Die Raumbeanspruchung des Phosphors ist hiernach mit 8,4 bis 8,9 ccm kleiner, aber nicht viel kleiner als normal. TaP ist etwas engräumiger als  $\text{TaP}_2$ .

$\text{TaP}_2$  und TaP erwiesen sich als recht widerstandsfähig gegen Reagentien. Am stärksten wirkte warme Salpetersäure auf  $\text{TaP}_2$ , das hierdurch zu weißem Oxyd oxydiert wird. Lauge wirkte in der Hitze ein, ohne indessen zu einer völligen Umsetzung zu führen. Bemerkenswert beständig erwies sich ein phosphorreiches Präparat gegen Erhitzen in Sauerstoff von 200 mm Druck, wie man ihn zur Verbrennungsanalyse benutzt; das Präparat verbrannte wohl, aber langsam und vollständig erst bei Gebläsetemperatur; offenbar wirkte hier, wie auch sonst manchmal, eine Haut von Phosphorsäure schützend. Von alkalischen, oxydierenden Aufschlußschmelzen wurden unsere Phosphide völlig zersetzt.

**Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.**

**Göttingen, Universität.**

Bei der Redaktion eingegangen am 14. November 1940.

## **Rückstandsbestimmung nach dem Kupferammoniumchloridverfahren. I.**

### **Die Bestimmung nichtmetallischer Stoffe in Eisenpulvern**

VON FRANZ WILLEMS

Bereits in einer früheren Veröffentlichung<sup>1)</sup> wurde darauf hingewiesen, daß eine wäßrige Kupferammoniumchloridlösung als Lösungsmittel bei der Bestimmung von Kieselsäure und Tonerde in niedrig gekohltem Stahl an Stelle von Brom, Chlor und Jod unter gewissen Bedingungen brauchbare Ergebnisse liefert. Bereits BERZELIUS<sup>2)</sup> hat versucht, bei der Bestimmung der Schlackeneinschlüsse im Eisen das zuerst benutzte Brom und Jod durch Kupferchlorid bzw. Kupferammoniumchlorid zu ersetzen. Die Versuche, die unter Luftzutritt erfolgten und bei denen als Waschflüssigkeit Salzsäure benutzt wurde, waren im Ergebnis negativ. FISCHER<sup>3)</sup> führt das Versagen der Versuche von BERZELIUS auf Grund eigener Nachprüfungen darauf zurück, daß infolge Oxydation durch den Luftsauerstoff während des Lösungsvorganges große Mengen basischer Kupfer- und Eisensalze ausfallen, die selbst unter Verwendung von viel heißer Salzsäure nur schwer in Lösung zu bringen sind. Die Säure hat dabei Gelegenheit, auch mehr oder weniger stark auf die Schlackenteilchen lösend zu wirken. Die von FISCHER<sup>3)</sup> beobachteten und vom Verfasser<sup>1)</sup> bestätigten Störungen durch basische Salze führten zu dem Versuch, während des Lösungsvorganges ein Schutzgas zu verwenden. Dadurch hörten

<sup>1)</sup> F. WILLEMS, Archiv für das Eisenhüttenwesen 10 (1928), 655—658.

<sup>2)</sup> J. J. BERZELIUS, Lehrbuch der Chemie, 3. Auflage, 7 (1838), 628 und J. B. 1897, 647.

<sup>3)</sup> F. FISCHER, Stahl und Eisen 32 (1912), 1564.



die Ausfällungen gänzlich auf. Nur beim Auswaschen traten anfänglich Schwierigkeiten auf, da bei Verwendung von Wasser als Waschmittel nachträgliche und zusätzliche Ausscheidungen auf dem Filter beobachtet wurden. Dieser Fehler konnte dadurch behoben werden, daß als Waschflüssigkeit konzentriertes Lösungsmittel verwendet wurde, das nach und nach stärker verdünnt und zuletzt durch reines Wasser ersetzt wurde.

Das hier beschriebene Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß

1. das Lösen der Probe unter Luftabschluß und einem Schutzgas stattfindet;
2. die Filtration durch ein geeichtes Membranfilter bei Unterdruck beschleunigt durchgeführt wird;
3. als Waschmittel ebenfalls neutrale Flüssigkeiten zur Anwendung kommen, die den Rückstand nicht angreifen können;
4. für betriebsmäßige Serienuntersuchungen keine besonderen und kostspieligen apparativen Einrichtungen notwendig sind.

Bei Untersuchungen besonderer Art kann man die Filtration und das Auswaschen auch mittels einer der im Handel befindlichen Einrichtungen unter Luftabschluß vornehmen.

Zur Durchführung des Verfahrens wird die zu untersuchende Substanz in zerkleinertem Zustande in einer möglichst geradwandigen weißen Schliffflasche, die somit eine quantitative Erfassung des Rückstandes gewährleistet, mit Kupferammoniumchloridlösung übergossen, die Luft im Lösungsgefäß durch Stickstoff vertrieben, das Gefäß in den Schüttelapparat gestellt und geschüttelt. Die Lösung enthält 300 g chemisch reines Kupferammoniumchlorid im Liter Wasser und muß vor der Verwendung durch ein geeichtes Membranfilter von 0,6—1,2  $\mu$  Porenweite filtriert werden. Da das Lösungsmittel erfahrungsgemäß im Überschuß zuzusetzen ist, benötigt man für 5 g Einwaage rund 350 cm<sup>3</sup> Lösung. Der Lösungsvorgang ist meist innerhalb 30 Minuten beendet; dies ist daran erkennbar, daß das anfänglich ausgefallene metallische Kupfer sich wieder restlos gelöst hat. Zur Filtration dient ein Filterapparat nach Zsigmondy mit einem geeichten Membranfilter. Zum Auswaschen wird zunächst frisches Lösungsmittel benutzt, und zwar so lange, bis die Färbung des Filters das Verschwinden der Eisenlösung ankündigt. Erst dann wird die mit Wasser verdünnte Kupfersalzlösung als Waschflüssigkeit verwandt, zuletzt nur noch destilliertes Wasser.

Während des Waschprozesses mit der Kupfersalzlösung ist darauf zu achten, daß das Filter möglichst von Flüssigkeit bedeckt bleibt. Da das Filtrieren mit Hilfe einer Saugpumpe geschieht, dauert es samt dem Auswaschen bei Verwendung entsprechend großer Filter (11—13 cm Durchmesser) nur etwa 5 Minuten. Das Filter wird, um ein Verpuffen zu vermeiden, feucht mit dem Rückstand in einen geräumigen und gewogenen Platintiegel gebracht, abgebrannt und nach dem Abkühlen der Rückstand gewogen.

Soll auch Kieselsäure bestimmt werden, so wird der Rückstand im Tiegel nach der ersten Wägung mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, die Säure langsam abgedampft und das teilweise gebildete Sulfat durch Glühen bis zur Gewichtskonstanz in Oxyd übergeführt. Nach dem Abkühlen wird zum zweitenmal gewogen, der Rückstand mit Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure übergossen, abgedampft, geröstet, geglüht und nach dem Abkühlen zum drittenmal gewogen. Die Differenz zwischen der zweiten und dritten Wägung gibt das Gewicht der Kieselsäure. Im Restrückstand läßt sich die Tonerde ermitteln. Die Dauer der Bestimmung des Gesamtrückstandes beträgt etwa 1 Stunde, die gleichzeitige Ermittlung des Kieselsäuregehaltes etwa 2 Stunden. Das Verfahren ermöglicht Serienbestimmungen.

In neuerer Zeit mehren sich die Fälle, daß an die Hüttenlaboratorien die Forderung gestellt wird, Eisenpulver, Sintereisen, Reduktionsprodukte und ähnliche Erzeugnisse auf ihren Gehalt an nichtmetallischen Bestandteilen zu untersuchen. Auch hierfür eignet sich das beschriebene Verfahren. Dabei bietet das Verfahren gegenüber anderen, insbesondere indirekten Bestimmungsmöglichkeiten den Vorteil, daß man bei seiner Anwendung die Einwaage nach Belieben dem zu untersuchenden Stoff anpassen, d. h. ohne Bedenken zwischen 0,2 und 5 g Substanz wählen kann. Es empfiehlt sich natürlich, möglichst große Einwaagen zu wählen, um Ungleichmäßigkeiten der Probe auszugleichen. Gerade in der Möglichkeit der großen Einwaage liegt ein wesentlicher Vorteil gegenüber anderen Verfahren, die kleine Einwaagen bedingen. Außerdem stellt es ein direktes Verfahren dar. Weiterhin kann die Bestimmung in kürzester Zeit von weniger geschulten Kräften ausgeführt werden. Dabei sind Gesundheitsschädigungen etwa durch den Einfluß von Brom oder Jod nicht zu befürchten. Durch die Verwendung geeichter Membranfilter kann man die Filtration bei Unterdruck in kürzester Zeit durchführen und den Rückstand mengenmäßig quantitativ erfassen.



Dabei fällt ein Glühen des Rückstandes fort. Das feuchte Filter wird lediglich abgebrannt und hinterläßt keine Asche. Gegenüber der Verwendung von Glas- oder Porzellanfiltertiegeln bietet die Verwendung von Membranfiltern den Vorteil, daß man den nichtmetallischen Rückstand quantitativ weiter untersuchen kann.

Die Prüfung, ob durch das Abbrennen des Filters eine Aufoxydation des Rückstandes und damit eine Gewichtszunahme erfolgt, geschah in der Weise, daß der Rückstand zum Vergleich auf einen Glasfiltertiegel gebracht, nach Vorschrift gewaschen, mit Alkohol nachgewaschen und dann bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Die festgestellten Unterschiede lagen innerhalb der sonstigen Genauigkeit des Verfahrens.

Zum Beleg für die Brauchbarkeit des Verfahrens seien die Werte angegeben, die bei der vergleichenden Untersuchung eines Eisenpulvers mit einem hohen Anteil an metallischem Eisen erzielt wurden.

1. Durch Wasserstoffmessung = 97,75 % metallischem Eisen = 2,25 % nichtmetallischem Rückstand.

2. Durch Lösen der Probe in wäßriger Kupferammoniumchloridlösung = 2,34 und 2,43 % nichtmetallischem Rückstand.

Die Reproduzierbarkeit ergibt sich aus der folgenden Zahlen-tafel, die die Ergebnisse der Untersuchung einer Anzahl von Eisenpulvern verschiedenen Reinheitsgrades auf den Gehalt an nichtmetallischen Stoffen insgesamt sowie gesondert an Kieselsäure enthält.

Probe	% nichtmetall. Rückstand	% Kieselsäure
I	1,79 u. 1,75	0,080 u. 0,075
II	2,34 u. 2,43	0,17 u. 0,15
III	4,17 u. 4,19	0,063 u. 0,060
IV	6,51 u. 6,37	0,105 u. 0,095
V	13,84 u. 13,80	0,13 u. 0,12
VI	13,90 u. 13,92	0,12 u. 0,11
VII	22,90 u. 22,95	0,84 u. 0,82
VIII	31,86 u. 31,80	nicht bestimmt
IX	43,60 u. 43,66	" "
X	53,36 u. 53,30	" "

Weitere Versuche mit dem geschilderten Verfahren bewegen sich in der Richtung, die Bedingungen für seine Anwendung bei der Ermittlung der im Stahl enthaltenen Tonerde neben dem Anteil an metallischem Aluminium festzulegen. Außerdem soll es auf seine Eignung zur Bestimmung von Tonerde in Aluminium geprüft werden.

## Zusammenfassung

Durch Lösen des Eisens in Kupferammoniumchloridlösung unter Stickstoff ist eine schnell und sicher durchführbare Bestimmung der nichtmetallischen Bestandteile und dabei eine gesonderte Bestimmung der Kieselsäure möglich.

**Aachen, Technische Hochschule, Institut für Eisenhüttenkunde.**

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Dezember 1940.



# Die Veränderungen der Lösbarkeiten von Zinkoxyd und Chrom (III)-oxyd im Verlaufe ihrer gegenseitigen Vereinigung

[Über Reaktionen fester Stoffe: 120. Mitteilung<sup>1)</sup>]

Von GUSTAV F. HÜTTIG und HELLMUT THEIMER

Mit 2 Abbildungen im Text

## 1. Fragestellung

Bei der Reaktion  $\text{ZnO (fest)} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ (fest)} \longrightarrow \text{ZnCr}_2\text{O}_4 \text{ (fest)}$  kann eine Reihe von präparativ erfaßbaren Zwischenzuständen durchschritten werden, welche bereits Gegenstand der folgenden Untersuchungen waren: HÜTTIG, RADLER und KITTEL<sup>2)</sup>, JANDER und SCHEELE<sup>3)</sup>, JANDER<sup>4)</sup>, KOSTELITZ<sup>5)</sup>, JANDER und WEITENDORF<sup>6)</sup>, HAMPEL<sup>7)</sup>, HÜTTIG<sup>8)</sup>, HÜTTIG, CASSIRER und STROTZER<sup>9)</sup> und STARKE<sup>10)</sup>; eine kurze kritische Übersicht über die Ergebnisse dieser Arbeiten gibt THEIMER<sup>11)</sup>. Aber auch das reine unvermischte Zinkoxyd bzw.

<sup>1)</sup> 119. Mitteilung: G. F. HÜTTIG u. H. KAPPEL, Angew. Chem. 53 (1940), 57; 122. Mitteilung: G. F. HÜTTIG u. E. HERRMANN, Kolloid-Z. 92 (1940), 9.

<sup>2)</sup> G. F. HÜTTIG, H. RADLER u. H. KITTEL, (50. Mitteilung) Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 38 (1932), 442.

<sup>3)</sup> W. JANDER u. W. SCHEELE, Z. anorg. allg. Chem. 214 (1933), 55.

<sup>4)</sup> W. JANDER, Angew. Chem. 47 (1934), 235.

<sup>5)</sup> O. KOSTELITZ, Kolloid-Beih. 41 (1934), 58.

<sup>6)</sup> W. JANDER u. K. F. WEITENDORF, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41 (1935), 435.

<sup>7)</sup> J. HAMPEL, (90. Mitteilung) Z. anorg. allg. Chem. 223 (1935), 297.

<sup>8)</sup> G. F. HÜTTIG u. Mitarbeiter, (92. Mitteilung) Z. anorg. allg. Chem. 224 (1935), 225.

<sup>9)</sup> G. F. HÜTTIG, S. CASSIRER u. E. STROTZER, (95. Mitteilung) Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42 (1936), 215.

<sup>10)</sup> K. STARKE, Z. physik. Chem. Abt. B 37 (1937), 81.

<sup>11)</sup> H. THEIMER, Dissertation, Deutsche Technische Hochschule Prag, 1940. Z. anorg. allg. Chem. Bd. 246.

Chrom (III)-oxyd zeigt im Verlaufe der Erhitzung irreversible Veränderungen, welche im wesentlichen in einer Ausheilung von Gitterstörungen bestehen, wenn man von aktiven Oxyden ausgeht, und in Rekristallisationsvorgängen, wenn man ein feinteiliges, z. B. durch Pulvern entstandenes Oxyd erhitzt. Mit diesen Veränderungen der Einzelkomponente befaßt sich in bezug auf das Zinkoxyd ausführlich die Arbeit von HÜTTIG und Mitarbeitern<sup>1)</sup>. Die Veränderungen, welche die Einzelkomponenten auch schon im unvermischten Zustande für sich allein erleiden, sind namentlich in den älteren Arbeiten über den Verlauf der Reaktionen zwischen festen Stoffen nicht immer ausreichend berücksichtigt worden. Bei Untersuchungen über die Vereinigung zweier Oxyde ist die Bevorzugung aktiver Oxyde in dem Ausgangsgemisch wohl verständlich, weil dadurch die Reaktionsbereitschaft und damit auch die zur Beobachtung gelangenden Effekte erhöht werden. Um aber unerwünschte, von der Wechselwirkung der beiden Oxyde unabhängige Überlagerungen aus den Beobachtungen auszuschalten, wurde bei den nachfolgenden Versuchen auf diesen Vorteil verzichtet und von einem Gemisch möglichst inaktiver Oxyde ausgegangen. Sowohl das Zinkoxyd als auch das Chrom (III)-oxyd wurden jedes für sich auf so hohe Temperaturen während so langer Zeiten erhitzt, daß eine völlige Inaktivierung gewährleistet war. Jedes dieser Oxyde wurde hierauf für sich gepulvert, die beiden Oxyde wurden dann ohne neuerliches Pulvern in dem Verhältnis 1 ZnO:1 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gut gemischt und verschiedene Anteile hiervon wurden in streng vergleichbarer Weise während konstanter Zeiten auf verschieden hohe Temperaturen erhitzt und nach dem Auskühlen der Untersuchung zugeführt. Durch das dem Vermischen vorangehende Pulvern der Oxyde wird zwar wieder eine Aktivierung der Einzeloxyde bewirkt. Dieses Pulvern ist unvermeidlich, wenn man nach den üblichen Methoden die Zwischenzustände erfassen will. Indessen ist die dadurch bewirkte Aktivierung gering, in ihrer vorwiegenden Eigenart als Oberflächenvergrößerung gut definiert, und wenn notwendig, so gestatten Beobachtungen des Verhaltens der gepulverten Einzelkomponente bei der gleichen Erhitzungsart eine Eliminierung aus den an dem Pulvergemisch angestellten Beobachtungen.

<sup>1)</sup> G. F. HÜTTIG u. Mitarbeiter (110. Mitteilung), Z. anorg. allg. Chem. 237 (1938), 209 und das dort genannte Schrifttum. — In bezug auf Chrom (III)-oxyd vgl. G. F. HÜTTIG u. K. STRIAL (62. Mitteilung), Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39 (1933), 368.



Bei der Wahl der Untersuchungsmethoden bevorzugten wir diesmal vor allem die Bestimmung der Lösbarkeiten und deren Veränderung, welche jede der beiden Komponenten innerhalb des Gemisches bei allmählich gesteigerter Vorerhitzungstemperatur erleidet. Um bezüglich jeder der beiden Komponenten zu vergleichbaren Aussagen zu gelangen, war die Verwendung stets der gleichen Lösungsmittel zur Bestimmung der Lösbarkeit beider Komponenten notwendig. Angesichts der großen Lösbarkeit des Zinkoxyds in Mineralsäuren und der sehr geringen Lösbarkeit des hochgeglühten Chrom (III)-oxyds in den gleichen Säuren mußte die Suche nach dem für beide Oxyde geeigneten Lösungsmittel, insbesondere bei der Ausarbeitung einer zuverlässigen und genauen Bestimmung kleinerer Mengen Chrom neben großen Mengen Zink, besonders sorgfältig erfolgen. Nach unseren bisherigen Erfahrungen kann die Lösbarkeit sowohl von der Beschaffenheit der Oberfläche allein als auch von dem Zustand des Kristallgitters abhängen<sup>1)</sup>. Sie kann als ein erstes Maß für die durch eine Auflockerung bedingte chemische und somit auch katalytische Reaktionsbereitschaft gelten. Die nachfolgenden Ergebnisse zeigen eindeutig, daß die beiden Komponenten im Verlauf ihrer chemischen Vereinigung zwei ganz verschiedene Rollen spielen.

## 2. Darstellung der untersuchten Präparate

Die Ausgangsmaterialien waren Zinkoxyd Merck „zur Analyse“ und Chromsesquioxyd wasserfrei Merck „reinst“. Das Zinkoxyd wurde in einem unglasierten Berliner Porzellanbecher 2 Stunden bei 1000° geglüht und nach dem Auskühlen so fein gepulvert, daß das Präparat durch ein Drahtsieb mit 10000 Maschen/cm<sup>2</sup> hindurchging. Das Chrom (III)-oxyd wurde in demselben Porzellanbecher während 3 Stunden auf 1000° gehalten, wobei von dem Beginn des Anheizens bis zur vollständigen Abkühlung trockener Wasserstoff über das Präparat geleitet wurde; bei der Prüfung des so erhaltenen Präparates mit Diphenylkarbazid konnte keine Spur von Chromat festgestellt werden (vgl. Abschnitt 3). Auch dieses Präparat wurde durch das gleiche Sieb hindurchgegeben.

Die beiden so erhaltenen Metalloxydpräparate wurden in dem Verhältnis 1 ZnO : 1 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eingewogen und 12 Stunden lang durch rollende und weitere 12 Stunden durch kippende Bewegung gut durchmischt. Eine ausreichend große (500 g) gut verschlossen aufbewahrte Menge dieser Mischung war das Ausgangspräparat für alle nachfolgend beschriebenen Präparate. Je 20 g dieses Gemisches wurden in einem trockenen sauerstofffreien Stickstoffstrom jeweils 2 Stunden auf konstante, zwischen 200° und 1000° liegende

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. G. F. HÜTTIG u. G. MARKUS (116. Mitteilung), Kolloid-Z. 88 (1939), 274, insbesondere Abschnitt 12.

Temperaturen erhitzt. Hierzu wurde die Ausgangsmischung in ein halbgeschlossenes Berliner Porzellanrohr (2,8 cm lichte Weite) eingefüllt, wobei ein Festhaften von Pulver-Resten an den Innenwandungen vermieden werden muß (Einfüllen mit Glanzpapierrolle). Das Porzellanrohr wurde in den auf die konstante Temperatur ( $= t_1$ ) vorerhitzten elektrischen Ofen mit rotierendem Innenrohr eingeführt<sup>1)</sup>. Die zu dem Temperatúrausgleich erforderlichen 15 Minuten sind in die 2stündige Erhitzungsdauer nicht eingerechnet. Nach Beendigung der Erhitzung wurde das Porzellanrohr gut verschlossen und aus dem Ofen herausgezogen. Es ist notwendig, die Präparate noch vor ihrer Erhitzung zwecks Entfernung kleiner adhärierter Luftmengen einige Zeit im Stickstoffstrom zu halten, da ansonsten in dem Endpräparat Spuren von Chromat nachweisbar werden. Der weiteren Untersuchung wurden nur solche Präparate zugeführt, bei welchen die Prüfung auf Chromat-Spuren negativ verlaufen war.

In der vorangehend beschriebenen Weise wurden für Vergleichszwecke auch Präparatenreihen hergestellt, welche nur aus Zinkoxyd oder nur aus Chrom (III)-oxyd bestanden.

### 3. Die Ausführung der Lösbarkeitsbestimmungen

1,000 g des zu untersuchenden Präparates ( $1 \text{ ZnO} + 1 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ ) wurde in einen  $250 \text{ cm}^3$  fassenden Erlenmeyer-Kolben mit Normalschliff übergeführt. Hierauf wurden  $100 \text{ cm}^3$  des Lösungsmittels zugesetzt und der Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler auf die in dem Thermostaten befindliche automatische Schüttelvorrichtung befestigt. Die Temperatur des Thermostaten betrug  $40 \pm 0,5^\circ$ . Nach Ablauf von 10 Minuten, welche dem Temperatúrausgleich dienten, wurde die Schüttelvorrichtung auf die Dauer von 30 Minuten in Tätigkeit gesetzt. Hierauf wurde der Kolben dem Thermostaten entnommen und während 10 Minuten mit kaltem, fließendem Wasser gekühlt. Dann wurde in der Dauer von 1 Minute die Filtration durch das dichte Jenaer Glasfilter 6 G vollzogen und in aliquoten Anteilen des Filtrats die in Lösung gegangene Zinkmenge (2 Parallelbestimmungen) und Chrommenge (4 Parallelbestimmungen) festgestellt. Auf diese Weise wurden die Versuche durchgeführt, bei denen als Lösungsmittel eine 2,5- bzw. 5- bzw. 10-fach molare Salzsäure oder Schwefelsäure angewendet wurde. Bei den mit einer Salzsäure von kritischer Konzentration ( $20,2\% \text{ HCl}$ ) ausgeführten Löslichkeitsversuchen wurde während 1 Stunde auf dem Sandbad gekocht; alle übrigen Umstände, insbesondere die Abkühlung und Filtration, blieben unverändert.

<sup>1)</sup> Diese Anordnung ist beschrieben bei G. F. HÜTTIG u. E. HERRMANN (122. Mitteilung), Kolloid-Z. **92** (1940), 11, Abb. 1. Diese Abbildung ist so durch eine Drehung richtig zu stellen, daß der oben gezeichnete Widerstand horizontal, hingegen die Achse des elektrischen Ofens schräg gestellt ist.



Die an den reinen unvermischten Zinkoxyd- bzw. Chrom (III)-oxyd-Präparaten vorgenommenen Löslichkeitsversuche wurden mit Einwaagen von 0,349 g ZnO bzw. 0,651 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ausgeführt; es sind dies diejenigen Mengen der Einzeloxyde, wie sie auch innerhalb der Gemische (1 ZnO + 1 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) den Löslichkeitsversuchen zugeführt wurden.

Bei den Versuchen mit den Mischpräparaten (1 ZnO + 1 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) werden Lösungen erhalten, welche viel Zink und sehr wenig Chrom enthalten. Das Zink wurde in aliquoten Anteilen der Lösung in der üblichen Weise als Zinkpyrophosphat bestimmt. Vor der Fällung als Zinkammoniumphosphat wurde das Chrom in der ammoniakalischen Lösung mit einigen Tropfen 3%igem Wasserstoffperoxyds zu Chromat aufoxydiert und das überschüssige Wasserstoffperoxyd weggekocht. In den schneeweißen Zinkniederschlägen konnte auch mit unserem empfindlichsten Nachweis (vgl. weiter unten) kein Chrom nachgewiesen werden.

In gesonderten aliquoten Anteilen wurde der Chromgehalt als Chromat nach Zusatz von Diphenyl-Karbazid (intensive Rotviolett-färbung) kolorimetrisch bestimmt. Diese Methode ist von CAZENEUVE<sup>1)</sup>, STOVER<sup>2)</sup>, AGNEW<sup>3)</sup> und JANDER und WEITENDORF<sup>4)</sup> ausgearbeitet bzw. verbessert und angewendet worden. Sie ist äußerst empfindlich und wird auch durch die Anwesenheit großer Zinkmengen kaum gestört. Nach zahlreichen Vorversuchen wurde für unsere Zwecke der folgende Vorgang eingehalten: 20,0 (oder 40,0) cm<sup>3</sup> des sich bei den Lösungsversuchen ergebenden Filtrats wurden in einem kleinen Becherglas auf dem Sandbad bis zur Vertreibung der Hauptmenge der Säure eingedampft. Hierauf wurde Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion zugesetzt und mit einigen Tropfen Wasserstoffperoxyd die Oxydation zu Chromat vorgenommen, wobei etwa 15 Minuten erhitzt und schließlich durch Kochen das überschüssige Wasserstoffperoxyd ausgetrieben wurde. Nach dem Abkühlen wurde mit Schwefelsäure schwach angesäuert, wobei das Flüssigkeitsvolumen nicht über 40 cm<sup>3</sup> steigen darf. Hierauf wurde die Lösung vollständig in das Kolorimeterglas übergeführt, 5 cm<sup>3</sup> der alkoholischen Diphenylkarbazid-Lösung zugesetzt,

<sup>1)</sup> P. CAZENEUVE, Compt. rend. 131 (1900), 346.

<sup>2)</sup> N. M. STOVER, J. Amer. chem. Soc. 50 (1928), 2364.

<sup>3)</sup> W. J. AGNEW, Analyst 56 (1931), 24.

<sup>4)</sup> W. JANDER und K. F. WEITENDORF, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41 (1935), 435.

auf genau  $50\text{ cm}^3$  aufgefüllt und geschüttelt. Die Vergleichslösung wurde möglichst gleichzeitig in angenähert dem gleichen Volumen so hergestellt, daß in dem zweiten Kolorimeterglas mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser mit  $5\text{ cm}^3$  der alkoholischen Diphenylkarbazid-Lösung versetzt wurde. Hierauf ließ man aus einer Mikrobürette eine Natriumchromat-Lösung, die  $0,1\text{ mg Cr/cm}^3$  enthielt, so lange zutropfen, bis in beiden Gläsern die gleiche Farbtiefe erreicht war. Der Verbrauch an Natriumchromat läßt bereits einen Rückschluß auf den Chromatgehalt in dem anderen Glas zu. Nach 15 Minuten, nach welcher Zeit sich die Farbtiefe auf einen maximalen und konstanten Wert eingestellt hat, wurde der exakte Vergleich der Färbungen in den beiden Kolorimetergläsern vorgenommen.

Nach dieser Methode wurden auch die Ausgangspräparate vor ihrer Untersuchung auf Chromatfreiheit geprüft. Diese Prüfung erfolgte sowohl in einem Auszug, der mit heißem Wasser, als auch einem solchen, der mit verdünnter Schwefelsäure hergestellt wurde. Alle Präparate, welche nicht über  $900^\circ$  vorerhitzt wurden, enthalten keinesfalls mehr Chromat als  $2 \cdot 10^{-4}\%$ , wahrscheinlich aber erheblich weniger. Das auf  $1000^\circ$  vorerhitzte Präparat enthält  $0,003\%$  Chromat ( $\text{CrO}_3$ )<sup>1)</sup>.

#### 4. Die Ausführung der röntgenspektroskopischen Untersuchungen und der Adsorptionsmessungen gegenüber gelöstem Methylenblau

Von dem gar nicht vorerhitzten Mischpräparat ( $1\text{ ZnO} + 1\text{ Cr}_2\text{O}_3$ ) und von den gleichen bei  $600^\circ$ ,  $700^\circ$ ,  $750^\circ$ ,  $800^\circ$ ,  $900^\circ$  und  $1000^\circ$  vorbehandelten Präparaten (Abschnitt 2) wurden von O. HNEVKOVSKY Röntgenaufnahmen nach Debye-Scherrer aufgenommen. Die Aufnahmen erfolgten in unserer mehrfach beschriebenen Anordnung mit unfiltrierter Chromstrahlung. Die aus dem Präparat unter Zusatz von Kollolith hergestellten Stäbchen hatten eine Dicke, die zwischen  $0,29$  und  $0,35\text{ mm}$  lag und bei der Auswertung der Röntgenogramme berücksichtigt wurde.

Für die Adsorptions-Messungen wurden  $0,100\text{ g}$  des Präparates in einem  $100\text{ cm}^3$  fassenden Erlenmeyer-Kolben mit  $25\text{ cm}^3$  einer  $1 \cdot 10^{-5}$  molaren wäßrigen Methylenblaulösung versetzt und in einem Thermostaten bei  $20^\circ$  immer in der gleichen Weise während 2 Stunden automatisch geschüttelt.

<sup>1)</sup> Der hier angewendete Chromatnachweis ist wesentlich empfindlicher als die von uns bisher benützten. Daher wird man auch in der Untersuchung von G. F. HÜTTIG, H. RADLER und H. KITTEL (50. Mitteilung), Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 38 (1932), 442 bestenfalls nur für die in einer reduzierenden Atmosphäre ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Dampf) hergestellten Präparate eine Chromatfreiheit im Sinne des Diphenylkarbazid-Nachweises annehmen dürfen.



Hierauf wurde 5 Minuten lang zentrifugiert, ein Teil der klaren Lösung in eine Küvette übergeführt und die in der Lösung verbliebene Farbstoffmenge in dem Pulfrich-Photometer von Zeiss ermittelt.

### 5. Die Reproduzierbarkeit der Löslichkeitsversuche und der Einfluß von $\text{SiO}_2$ auf die Ergebnisse

Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit wurde unter anderem das bei  $t_1 = 750^\circ$  und das bei  $t_1 = 800^\circ$  vorerhitzte Mischpräparat ( $1 \text{ ZnO} + 1 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ ) jedesmal völlig unabhängig voneinander (Präparat *a* und *b*) aus den MERCK'schen Ausgangs-Oxyden hergestellt (Abschnitt 2) und die Lösbarkeit des  $\text{ZnO}$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Abschnitt 3) in einer 5 fach molaren Salzsäure bestimmt. Die hierbei in Lösung gegangenen prozentualen Anteile, bezogen auf die dem Lösungsversuch zugeführten Präparate, waren:

	$t_1 = 750^\circ$	$t_1 = 800^\circ$
<i>a</i>	25,96 % $\text{ZnO}$	27,10 % $\text{ZnO}$
<i>b</i>	26,28 % $\text{ZnO}$	27,65 % $\text{ZnO}$
<i>a</i>	0,015 % $\text{Cr}_2\text{O}_3$	0,004 % $\text{Cr}_2\text{O}_3$
<i>b</i>	0,015 % $\text{Cr}_2\text{O}_3$	0,004 % $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Es ist also unzweifelhaft, daß eine Steigerung der Vorerhitzung von  $750^\circ$  auf  $800^\circ$  die Lösbarkeit der Zinkoxyde erhöht und diejenige des Chrom (III)-oxyds erniedrigt. Eine Bestätigung bringen auch die in verschiedenen Lösungsmitteln (Salzsäure und Schwefelsäure) von verschiedener Konzentration ausgeführten Versuche.

Besondere Aufmerksamkeit wurde auch der Frage gewidmet, ob das Zerkleinern in der Achatreibschale bei der Herstellung der Präparate nicht einen kleinen Gehalt von  $\text{SiO}_2$  in den Endpräparaten bedingt, der sich merklich in den beobachteten Eigenschaften auswirken kann<sup>1)</sup>. Die auf dem Wege über einen Kaliumbisulfat-Aufschluß bewerkstelligte Analyse des Mischpräparats ( $1 \text{ ZnO} + 1 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ ,  $t_1 = 20^\circ$ ) ergibt 34,87 %  $\text{ZnO}$  und 65,13 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; das stimmt mit den theoretisch geforderten Werten überein; irgendein  $\text{SiO}_2$ -Gehalt konnte nicht festgestellt werden.

Es wurden ferner zwei Präparatenreihen hergestellt, von denen die eine (Präparate *a*) identisch mit der ihrer Herstellung nach in Abschnitt 2 beschrieben war, die andere (Präparat *b*) jedoch vor

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. H. GÖTTE, Z. physik. Chem. Abt. B. 45 (1940), 216.

dem Vermischen der Oxyde noch einen Gehalt von 0,1% feingepulverten Quarzes erhielt. Die auf  $t_1 = 750^\circ$  bzw.  $t_1 = 850^\circ$  vorerhitzten Präparate ergaben bei ihrer Prüfung auf die Lösbarkeit in einer 5fach molaren Salzsäure die folgend in Lösung gegangenen prozentualen Anteile:

	$t_1 = 750^\circ$	$t_1 = 850^\circ$
<i>a</i>	25,96% ZnO	25,30% ZnO
<i>b</i>	(0,1% SiO <sub>2</sub> ) 26,12% ZnO	25,32% ZnO
<i>a</i>	0,015% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,004% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<i>b</i>	(0,1% SiO <sub>2</sub> ) 0,018% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,004% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Irgendein Einfluß des Kieselsäurezusatzes auf die beobachteten Werte ist kaum feststellbar.

## 6. Die qualitativen Beobachtungen

Die nicht gemeinsam vorerhitzten Misch-Präparate ( $t_1 = 20^\circ$ ) erscheinen vollkommen homogen. Aber schon ein Vorerhitzen auf  $200^\circ$  führt dazu, daß einzelne ZnO-Teilchen mit freiem Auge feststellbar werden, ein Zustand, der sich bis einschließlich auf das bei  $500^\circ$  vorerhitzte Präparat erstreckt. Von einschließlich  $600^\circ$  aufwärts hat das Präparat wieder ein vollkommen homogenes Aussehen.

Die bis einschließlich  $500^\circ$  vorerhitzten Misch-Präparate zeigen keine Neigung zur Zusammenballung. Das bei  $600^\circ$  vorerhitzte Präparat hat das Aussehen lauter kleiner Kügelchen. Die bei  $700^\circ$  und oberhalb dieser Temperatur vorerhitzten Präparate zeigen starke Neigung zum Zusammenbacken und können nur mit Hilfe eines Glasstabes aus dem Porzellanrohr in Form leicht zerdrückbarer Klumpen herausgeholt werden.

Die bis einschließlich  $500^\circ$  vorerhitzten Misch-Präparate haften stark an den Glaswandungen, bei den oberhalb dieser Temperatur vorerhitzten Präparaten ist dies nicht mehr der Fall. Reines Zinkoxyd haftet unabhängig von der Temperatur der Vorbehandlung niemals merklich an den Glaswandungen, wohingegen das gerade Gegenteil von reinem Chrom (III)-oxyd gilt.

Die Farbe des MERCK'schen reinen Zinkoxyds ist weiß, nach dem Vorerhitzen auf  $1000^\circ$  ist sie gelblich (etwa 24 ea entsprechend dem 24teiligen OSTWALD'schen Farbatlas), infolge des Pulverns vertieft sie sich auf 24 ca; ein neuerliches Erhitzen auf  $600^\circ$  oder  $800^\circ$



und nachheriges Abkühlen führt zu fast rein weißen Präparaten, welche im Gegensatz zu den erstmalig auf  $1000^{\circ}$  erhitzten Präparat nicht zusammenbacken.

Die Farbe des auf  $1000^{\circ}$  vorerhitzten MERCK'schen reinen Chrom (III)-oxyds ist grün 22 *ng*.

In den Misch-Präparaten ( $1 \text{ ZnO} + 1 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ ) ändert die Temperatur der Vorerhitzung ( $= t_1$ ) die Farbe des Präparates in folgender Weise:

$t_1 = 20^{\circ}$ bis $600^{\circ}$	$700^{\circ}$ bis $900^{\circ}$	$1000^{\circ}$
Farbe 22 <i>lg</i>	23 <i>ni</i>	23 <i>ig</i> .

## 7. Die Ergebnisse der Messungen

Die im Abschnitt 3 beschriebenen Löslichkeitsversuche ergaben für alle Vorerhitzungstemperaturen ( $= t_1$ ) und für das Lösungsmittel aller angewendeten Konzentrationen bei den reinen Zinkoxydpräparaten eine vollständige, restlose Auflösung, hingegen bei den reinen Chrom (III)-oxyd-Präparaten keine nach unseren empfindlichen Methoden nachweisbare Auflösung.

Wenn also innerhalb der Misch-Präparate ( $1 \text{ ZnO} + 1 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ ) die einzelnen Komponenten ein hiervon abweichendes Verhalten zeigen, dann muß dies auf einer Einwirkung der anderen Komponente beruhen.

Die an den Misch-Präparaten aufgenommenen Röntgen-Diagramme zeigten bei einer Vorerhitzung bis  $600^{\circ}$  einschließlich nur die Interferenzlinien des ursprünglichen Gemisches. Bei  $700^{\circ}$  wird erstmalig eine einzige Linie des kristallisierten Zinkchromits eben wahrnehmbar. Das bei  $750^{\circ}$  vorerhitzte Präparat zeigt bereits mehrere dieser Zinkchromitlinien, die sich bei einem Ansteigen der Vorerhitzungstemperatur auf  $800^{\circ}$ ,  $900^{\circ}$  und  $1000^{\circ}$  andauernd verstärken. Etwa in dem gleichen Maße nehmen die Linien des ursprünglichen Gemisches ab; das bei  $900^{\circ}$  vorerhitzte Präparat zeigt diese Linien nur noch andeutungsweise, das bei  $1000^{\circ}$  vorerhitzte Präparat überhaupt nicht mehr. In der Abb. 2 (S. 60) Feld *a* sind auf der Ordinate die auf Grund der Röntgenaufnahmen geschätzten, prozentualen Mengen ( $\text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) bzw.  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  in Abhängigkeit von der auf der Abszisse aufgetragenen Vorerhitzungstemperatur ( $= t_1$ ) gezeichnet. Bei keiner Röntgenaufnahme konnte eine Verbreiterung der Interferenzlinien, eine Schwärzung des Untergrundes, Fasertextur oder ein Laue-Effekt beobachtet werden.

In den Abb. 1 und 2 sind auf den Abszissen überall die Temperaturen der Vorerhitzung ( $= t_1$ , vgl. Abschnitt 2) aufgetragen. Auf der Ordinate der Abb. 1, Feld a ist die in Lösung gegangene Menge Zinkoxyd angegeben, wie sie nach dem im Abschnitt 3 beschriebenen Verfahren bestimmt wurde; als  $L_{\text{ZnO}}$  ist diejenige Anzahl Mole in Lösung gegangenen Zinkoxyds verzeichnet,

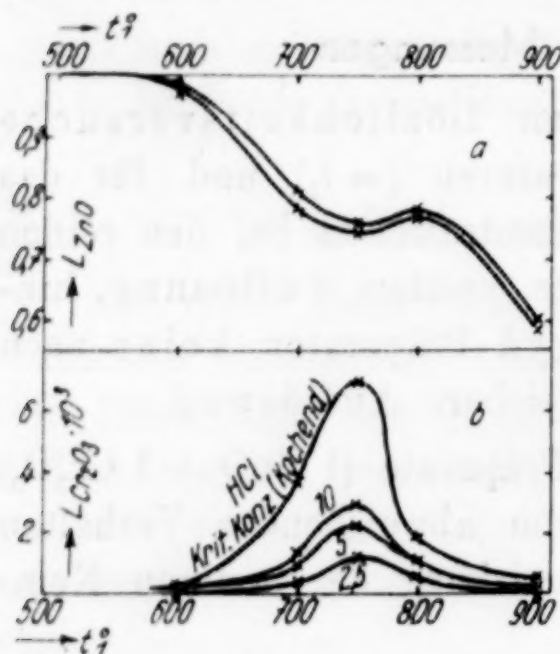


Abb. 1

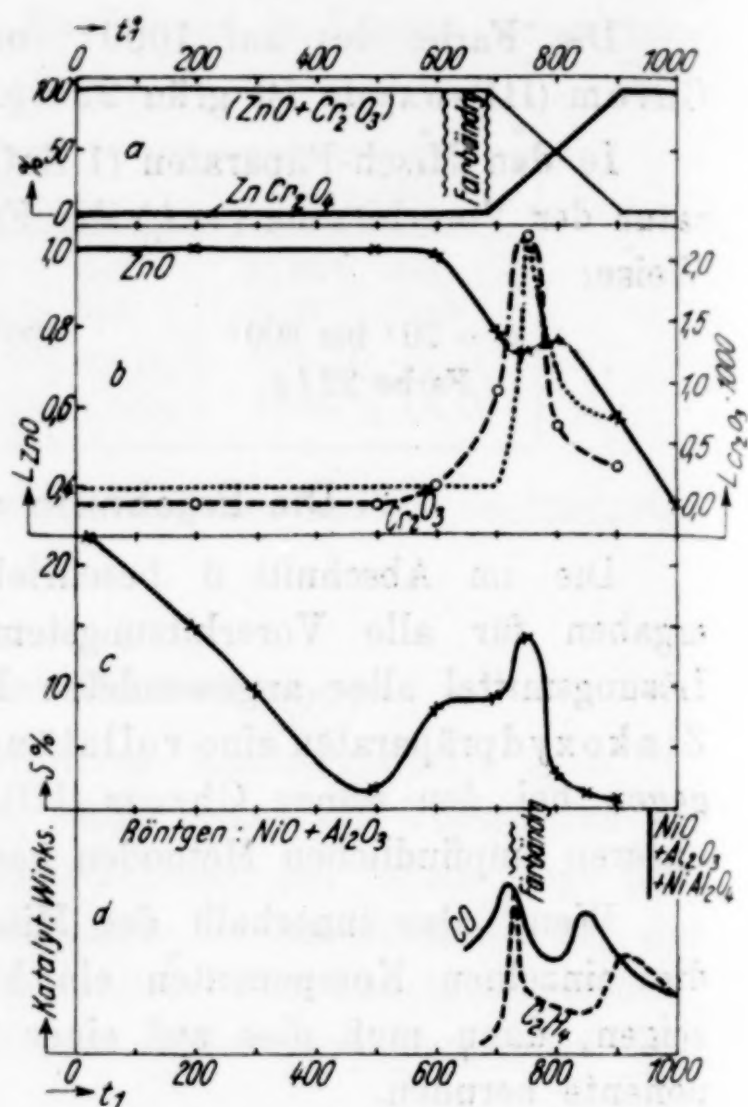


Abb. 2

Erklärung zu Abb. 1. Abszisse: Temperatur der Vorerhitzung  $= t_1$ ; Ordinate: Feld a: lösbares ZnO in einer 10 molaren (obere Kurve) und in einer 2,5 molaren (untere Kurve) Salzsäure; Feld b: gelöste Menge  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in Salzsäure von verschiedener Konzentration

Erklärung zu Abb. 2. Abszisse: Temperatur der Vorerhitzung  $= t_1$ ; Ordinate: Feld a: Röntgenspektroskopisch geschätzter prozentualer Gehalt an  $\text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$  (Gemisch) bzw.  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ; Feld b: Ordinate links und voll ausgezogene Kurve: Lösbares ZnO; Ordinate rechts und gestrichelte Kurve: Lösbares  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , beidemale in 5 molarer Salzsäure. — Ohne Ordinatenbeziehung punktiert: Lösbares  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in 0,5 molarer Salzsäure in einem Gemisch 1 NiO + 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach JANDER und GROB; Feld c: Sorptionsfähigkeit gegenüber Methylenblau; Feld d: Dehydrierende (Kurve CO) und dehydratisierende (Kurve  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) katalytische Wirkung von NiO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Präparaten nach JANDER und GROB

die der Präparatenmenge entspricht, die 1 Mol ZnO (und dem entsprechend 1 Mol  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) enthält. Die obere Kurve bezieht sich auf die Lösungsversuche in einer 10 fach molaren Salzsäure, die untere auf diejenigen in einer 2,5 fach molaren Salzsäure. Die Kurven, welche die



Versuche mit einer 5 fach molaren Salzsäure und der Salzsäure von der kritischen Konzentration betreffen (in der Abb. nicht gezeichnet) kommen innerhalb des schmalen, von den beiden gezeichneten Kurven eingegrenzten Intervalls zu liegen. Dasselbe gilt für die mit 2,5 und 5 fach molarer Schwefelsäure vorgenommenen Versuche, welche allerdings nur für die Temperaturen  $t_1 = 20^\circ$  bzw.  $800^\circ$  und  $900^\circ$  ausgeführt wurden. Trotzdem die Verschiedenheiten in den gezeichneten Kurven und auch in den übrigen dazwischen liegenden Beobachtungen durchaus reell sind, so sind sie vergleichsweise so geringfügig, daß man in erster Näherung eine Unabhängigkeit der Lösbarkeiten von der als Lösungsmittel gewählten Mineralsäure, deren Konzentration und der Dauer der Einwirkung (vgl. Abschnitt 3) annehmen kann und es hier erlaubt ist, von einer Lösbarkeit des Zinkoxyds schlechthin zu sprechen.

Auf der Ordinate der Abb. 1, Feld *b* sind nach den gleichen Grundsätzen wie in Feld *a* die auf die Lösbarkeit des Chrom (III)-oxyd bezüglichen Werte  $1000 \cdot L_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$  aufgetragen. Jede Kurve entspricht als Lösungsmittel einer Salzsäure von derjenigen Konzentration, welche bei der betreffenden Kurve (Mole-Liter) vermerkt ist. Man sieht, daß hier (im Gegensatz zu dem Zinkoxyd) eine verhältnismäßig starke Abhängigkeit der gelösten Mengen von der Konzentration der Salzsäure und der Dauer der Einwirkung beobachtet wird. Aber auch einige mit Schwefelsäure ausgeführten Versuche (vgl. oben) zeigten, daß die in Lösung gegangenen Mengen im allgemeinen etwas größer sind als unter Anwendung von Salzsäure der gleichen Konzentration.

In der Abb. 2, Feld *b* sind in der gleichen Weise wie in der Abb. 1, Feld *a* und *b*, die Lösbarkeiten des Zinkoxyds  $L_{\text{ZnO}}$  (Ordinate links, stark voll ausgezogene Kurve) und die Lösbarkeiten des Chrom (III)-oxyds  $L_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot 1000$  (Ordinate rechts, stark gestrichelte Kurve) gezeichnet. Diese beiden Kurven wurden bei den Versuchen mit einer 5 fach molaren Salzsäure gewonnen. In dem gleichen Feld sind ohne Bezug zu der beiderseitigen Ordinatenbezeichnung punktiert die Lösbarkeiten in einer 0,5 molaren Salzsäure eingetragen, welche JANDER und GROB<sup>1)</sup> (S. 70, Abb. 1) für das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  innerhalb eines Misch-Präparates ( $1 \text{ NiO} + 1 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ) fanden.

In der Abb. 2, Feld *c* sind auf den Ordinaten die Anzahl Prozente ( $= S$ ) des gesamten Farbstoffes angegeben, welche bei

<sup>1)</sup> W. JANDER u. K. GROB, Z. anorg. allg. Chem. 245 (1940), 67.

den im Abschnitt 4 beschriebenen Versuchen von dem Bodenkörper aufgenommen wurden.

In der Abb. 2, Feld *d* sind für Vergleichszwecke Ergebnisse von JANDER und GROB (Abb. 5 und Abb. 7) dargestellt, welche diese an dem System  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  erhalten haben. Die beiden Kurven stellen die katalytische Wirksamkeit der auf verschieden hohe Temperaturen ( $= t_1$ ) vorerhitzten Präparate gegenüber dem Zerfall von Methanoldampf dar, wobei sich die mit CO bezeichnete Kurve auf die dehydrierende, die mit  $\text{C}_2\text{H}_4$  bezeichnete auf die dehydratisierende Wirkung bezieht; unserer Wiedergabe kann nur der qualitative Verlauf der Kurven entnommen werden.

### 8. Auswertung

Bei den Vorgängen, welche sich im Verlaufe der Vereinigung  $\text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnCr}_2\text{O}_4$  abspielen, sind dem Zinkoxyd und dem Chrom (III)-oxyd zwei völlig verschiedene, in vieler Beziehung gegensätzliche Rollen zugewiesen. Eine Vorerhitzung von  $550^\circ$  bis  $750^\circ$  bewirkt eine Verminderung der Lösbarkeit des Zinkoxyds, hingegen eine Steigerung der Lösbarkeit des Chrom (III)-oxyds. Bei der weiteren Vorerhitzung von  $750^\circ$  bis  $800^\circ$  tritt die entgegengesetzte Erscheinung auf, indem hier die Lösbarkeit des Zinkoxyds ansteigt, diejenige des Chrom (III)-oxyds stark absinkt (Abb. 2*b*). Erst oberhalb  $t_1 = 800^\circ$ , also dort, wo der größere Anteil der Oxyde bereits zu kristallisiertem Zinkchromit vereinigt ist (Abb. 2*a*), erfolgt ein gleichmäßiges Absinken der Lösbarkeit beider Oxyde, so wie es bei einem komplikationsfreien Alterungsprozeß zu erwarten wäre. Die Verschiedenheiten in den von den beiden Oxyden durchschrittenen Zwischenzuständen kommen auch darin zum Ausdruck, daß die Lösbarkeiten des Chrom (III)-oxyds durchwegs von der Art und der Konzentration des Lösungsmittels abhängig sind, wohingegen dies bei dem Zinkoxyd im Verlauf seiner ganzen Geschichte nicht der Fall ist.

Ähnliche Gegensätzlichkeiten an dem Richtungssinn in den Lösbarkeitsveränderungen wurden schon früher von HÜTTIG und ZEIDLER<sup>1)</sup> an dem System  $\text{MgO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  beobachtet. Im Zusammenhang mit Vorstellungen über die mit solchen Erscheinungen verknüpfte Stabilisierung bzw. Aktivierung wurde die jeweils in ihrer Lösbarkeit ansteigende Komponente als „Actuarius“ (oder „aktivierte Komponente“) und die gleichzeitig in ihrer Lösbarkeit abnehmende

<sup>1)</sup> G. F. HÜTTIG u. E. ZEIDLER (99. Mitteilung), Kolloid-Z. 75 (1936), 170.



Komponente als „Actor“ (oder „Aktivator“) bezeichnet. Würden die Lösbarkeitsbeobachtungen an isotherm gealterten Systemen erfolgt sein und würde der jeweils beobachtete Löslichkeitswert der Sättigungskonzentration einer in allen Teilen in dem Bodenkörper gleichartig vorliegenden Komponente sein, dann wäre es sogar eine Forderung des Entropie-Satzes, daß jeder Steigerung in der Löslichkeit der einen Komponente mindestens ein in bezug auf die freie Energie äquivalenter Abfall in der Löslichkeit der anderen Komponente entspricht.

Die älteren Untersuchungen über das System  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sind mit Rücksicht auf Verschiedenheiten in der Herstellung der Ausgangsstoffe nicht streng mit den vorliegenden Ergebnissen vergleichbar. Immerhin betreffen die dort beobachteten Veränderungen unterhalb  $t_1 = 500^\circ$  vielgestaltige Veränderungen ausschließlich in der Oberfläche. Diese Veränderungen werden durch die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Löslichkeitsversuche nicht erfaßt, hingegen zeigen die Adsorptionsmessungen (Abb. 2c), daß auch schon hier weitgehend Veränderungen stattfinden und daß hier vor allem eine sehr deutliche, in einer starken Abnahme der Adsorptionsfähigkeit in Erscheinung tretende „Abdeckungs-Periode“ vorliegt.

Die Veränderungen, welche bei einer Steigerung der Vorheiztemperatur von  $550^\circ$  bis  $750^\circ$  beobachtet wurden (Abb. 2b), bestehen in einer mit einer Farbänderung verbundenen Aktivierung des Chrom (III)-oxyds und einer Stabilisierung des Zinkoxyds. Da keines der beiden Oxyde für sich allein erhitzt diese Erscheinung zeigt, so muß sie auf eine spezifische Wechselwirkung zurückgeführt werden. Als einzige brauchbare modellmäßige Deutung erscheint uns derzeit die Annahme, daß das Chrom (III)-oxyd eine Auflockerung und gesteigerte Beweglichkeit erfährt, vermöge derer sich die  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Moleküle zu den angrenzenden Zinkoxyd-Kristallen bewegen und dieselben blockieren können. Daß sich diese Erscheinung aber nicht auf eine Anlagerung an der Oberfläche beschränkt, sondern auch räumliche Diffusionen mit im Spiel sein müssen, wird dadurch bewiesen, daß in ihrem Verlaufe (erstmalig bei  $700^\circ$ ) auch schon Kristalle des Zinkchromits röntgenographisch nachweisbar werden. Keineswegs muß aber die Bildung von kristallisierten Reaktionsprodukten noch in die Periode der Aktivierung des dreiwertigen — bzw. — Stabilisierung des zweiwertigen Metalloxydes fallen. Wie den Beobachtungen von JANDER und GROB<sup>1)</sup> zu entnehmen ist, zeigt

<sup>1)</sup> W. JANDER u. K. GROB, Z. anorg. allg. Chem. **245** (1940), 67.

das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in dem System  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ganz das analoge Lösbarkeitsverhalten, wie es von uns in bezug auf das  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in dem System  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  beobachtet wird (Abb. 2b, punktierte und gestrichelte Kurve). Ja sogar in der Vorerhitzungstemperatur, bei welcher das Maximum der Aktivierung erreicht wird, herrscht zahlenmäßige Übereinstimmung; dieses Maximum ist in beiden Systemen bei  $750^\circ$  beobachtet worden. Während aber die ersten Zinkchromit-Kristalle schon etwas unterhalb dieser Temperatur (etwa bei  $700^\circ$ ) erstmalig röntgenspektroskopisch erfaßt werden konnten, war dies bei den Nickelaluminat-Kristallen erst bei etwa  $1000^\circ$ , also lange nach Beendigung des Löslichkeitsanstieges des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  der Fall; hingegen fällt auch hier die Beobachtung der ersten Farbänderung kurz oberhalb  $700^\circ$ .

Angesichts des übereinstimmenden Verhaltens des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in dem System  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  einerseits und des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in dem System  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  andererseits ist auch zu erwarten, daß die von JANDER und GROB nicht bestimmten Veränderungen in den Lösbarkeiten des  $\text{NiO}$  eine prinzipielle Ähnlichkeit mit denjenigen des  $\text{ZnO}$  (Abb. 2b) haben werden. Umgekehrt geben uns die von JANDER und GROB an dem System  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  beobachteten katalytischen Wirksamkeiten einige Hinweise für das diesbezügliche Verhalten des Systems  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Parallel mit dem zwischen etwa  $500^\circ$  und  $750^\circ$  liegenden Anstieg in der Lösbarkeit des Chrom (III)-oxyds (Abb. 2b) geht ein Anstieg der Sorptionsfähigkeit gegenüber Methylenblau; auch in der Temperaturlage des Maximums und des darauffolgenden Abfalls zeigen diese Eigenschaften Übereinstimmung (Abb. 2c). Da nach unseren Beobachtungen weder das Zinkoxyd für sich, noch das fertige kristallisierte Zinkchromit (Abb. 2c, rechtes Ende der Kurve) einen merklichen Anteil an der Methylenblau-Adsorption hat, so ist es verständlich, daß diese Eigenschaften nur die Veränderungen des Chrom (III)-oxyds bis zu seiner Vereinigung mit dem Zinkoxyd zu kristallisiertem Zinkchromit spiegelt. Von diesem Gesichtspunkt aus ist es interessant, daß der Anstieg in dem Adsorptionsvermögen zwischen  $600^\circ$  und  $700^\circ$  eine starke Verzögerung erleidet (Abb. 2c), was in dem Anstieg der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Löslichkeiten (Abb. 2b) nicht der Fall ist. Diese Verzögerung mag wohl dann eintreten, wenn das Zinkoxyd von einer zusammenhängenden sehr dünnen (vielleicht molekularen) amorphen Schicht von Zinkchromit überzogen wird. Das würde auch die zwischen  $600^\circ$  und  $700^\circ$  beobachtete Abnahme in den Lösbarkeiten des Zinkoxyds erklären.



Mit der bei etwa  $700^{\circ}$  (vielleicht spontan) einsetzenden Kristallisation (Abb. 2a) der amorphen Schicht ist die Sperrwirkung beseitigt: Das Adsorptionsvermögen und ebenso die Lösbarkeit des Chrom (III)-oxyds hat oberhalb  $700^{\circ}$  einen starken Anstieg, aber auch die Lösbarkeit des Zinkoxyds zeigt dann nur noch einen geringen Abfall, um zwischen  $750^{\circ}$  und  $800^{\circ}$  sogar wieder etwas anzusteigen.

Sobald der größere Teil des Präparates in kristallisierten Zinkchromit übergegangen ist (etwa bei  $800^{\circ}$ , vgl. Abb. 2a), wird der Verlauf der Eigenschaften von diesem Zustand bestimmt. Die oberhalb  $800^{\circ}$  beobachtete Abnahme in den Lösbarkeiten des Zinkoxyds und des Chrom (III)-oxyds wird sowohl auf Rechnung einer Abnahme der Menge dieser beiden freien Komponenten infolge fortschreitender Bildung von kristallisiertem Zinkchromit wie auch auf einer Alterung (Ausheilung der Gitterbaufehler, Verringerung des Dispersitätsgrades) der bereits gebildeten Zinkchromit-Kristalle zu setzen sein. Oberhalb  $900^{\circ}$ , wo nur noch kristallisierter Zinkchromit vorhanden ist (Abb. 2a), kommt nur noch der letztere Einfluß in Betracht.

Die von JANDER und GROB ausgeführten Untersuchungen über die katalytische Wirksamkeit von Präparaten bestehend aus  $(1 \text{ NiO} + 1 \text{ Al}_2\text{O}_3)$  gegenüber dem Methanolzerfall zeigen, daß die Änderungen in der dehydratisierenden Wirkung entsprechend dem Verlauf  $2 \text{ CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$  (Abb. 2d, Kurve  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) parallel gehen den Veränderungen in der Lösbarkeit (Aktivität) des Aluminiumoxyds (Abb. 2b, punktierte Kurve). Die dehydratisierende katalytische Wirkung des Aluminiumoxyds ist auch ansonsten bestens bekannt, so daß die Parallelität dieser Erscheinung durchaus verständlich ist. Hier wird wohl bei dem System  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  eine analoge Abhängigkeit zu erwarten sein. Andererseits wird man bei den Präparaten, bestehend aus  $(1 \text{ NiO} + 1 \text{ Al}_2\text{O}_3)$ , die Änderungen in der dehydrierenden Wirkung entsprechend dem Verlauf  $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 2 \text{ H}_2 + \text{CO}$  (Abb. 2d, Kurve  $\text{CO}$ ) parallel verlaufend mit der Aktivität des metallischen Nickels erwarten dürfen, das sich im Katalysenofen durch Reduktion des Nickeloxys gebildet hat. Da aber die Annahme, daß aus dem aktiveren Nickeloxys durch Reduktion auch das aktivere metallische Nickel entsteht, keinesfalls zulässig ist, so muß auch keine Übereinstimmung in der dehydrierenden katalytischen Wirkung der Präparate und der Lösbarkeiten des in ihnen enthaltenen Nickeloxys erwartet werden. Bei den kausalen Verknüpfungen zwischen katalytischer Wirksamkeit

und Lösbarkeit (Auflösungsgeschwindigkeit) muß auch stets der Einschränkung gedacht werden, daß die katalytische Wirksamkeit nur von einer geringen Anzahl, und zwar den aktivsten Stellen bestimmt zu sein braucht, während an dem Zustandekommen der übrigen Eigenschaften stets die Aktivität einer viel größeren Anzahl von Molekülen beteiligt ist; eine parallel verlaufende Geschichte dieser beiden Bestimmungsstücke ist zwar wahrscheinlich, aber keineswegs eine zwangsläufige Notwendigkeit.

### Zusammenfassung

1. Die Reaktion  $\text{ZnO (fest)} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ (fest)} \longrightarrow \text{ZnCr}_2\text{O}_4 \text{ (fest)}$  wird auf die hierbei auftretenden Zwischenzustände untersucht.

2. Um störende Überlagerungserscheinungen zu vermeiden, wird das Gemisch aus vorher hochgeglühten Oxyden bereitet. Verschiedene Anteile dieser Gemische werden während gleicher Zeiten auf verschieden hohe konstante Temperaturen erhitzt. Es werden an diesen Präparaten

3. die Lösbarkeit des Zinkoxyds und Chrom (III)-oxyds in Salzsäure und Schwefelsäure verschiedener Konzentration bestimmt,

4. die Röntgenbilder aufgenommen und das Adsorptionsvermögen gegenüber Methylenblau gemessen, und

5. die Reproduzierbarkeit und der Einfluß von Kieselsäure auf die Ergebnisse beobachtet. Es werden

6. die qualitativen Beobachtungen und

7. die Ergebnisse der Messungen in zeichnerischer Darstellung mitgeteilt.

8. Im Verlaufe der Vereinigung der beiden Oxyde fallen dem Zinkoxyd und dem Chrom (III)-oxyd zwei völlig verschiedene Aufgaben zu; so entspricht bis zu einer Vorerhitzung auf  $800^\circ$  den Löslichkeitsabnahmen des Zinkoxyds stets ein Anstieg in der Lösbarkeit des Chrom (III)-oxyds und umgekehrt.

**Prag, Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.**

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Dezember 1940.



## Die aktiven Zwischenzustände, die bei der Bildung von Wolframaten, besonders des Kupferwolframates, im festen Zustande auftreten

### 26. Mitteilung<sup>1)</sup> über Reaktionen im festen Zustande

Von WILHELM JANDER und WALTER WENZEL<sup>2)</sup>

Mit 5 Abbildungen im Text

Für die Untersuchungen über die aktiven Zwischenzustände, die beim Beginn einer Reaktion im festen Zustande auftreten, hatten wir bisher im allgemeinen solche Systeme gewählt, die möglichst wenig Komplikationen aufweisen. Insbesondere wurde darauf geachtet, daß die angewandten Komponenten wenig Neigung zu einem Wertigkeitswechsel zeigten. Jetzt soll von diesem Grundsatz abgegangen werden, um weiteres Material zu sammeln und um auch die eigentlichen Mischkatalysatoren in den Kreis der Betrachtung ziehen zu können. Außerdem kam es uns darauf an, einmal einen Vergleich zwischen Mischkatalysatoren zu ziehen, die durch Reaktion im festen Zustande hergestellt waren, und solchen, die aus wäßrigen Lösungen gewonnen waren.

Für die ersten Untersuchungen wählten wir Wolframtrioxyd als saures Oxyd, als basischen Partner zunächst Zinkoxyd und Magnesiumoxyd, dann hauptsächlich Kupferoxyd. Daß wir bei der Reaktion als Endprodukte normale Wolframate erhielten, geht aus den Untersuchungen von G. TAMMANN und F. WESTERHOLD<sup>3)</sup> eindeutig hervor. Durch die Wahl der Reaktionsteilnehmer bestand in unserem System die Möglichkeit eines Wertigkeitswechsels:

<sup>1)</sup> 25. Mitteilung: W. JANDER u. K. GROB, Z. anorg. allg. Chem. 245 (1940), 67; 24. Mitteilung: W. JANDER, Österr. Chemiker-Ztg. 1939 Heft 7; 23. Mitteilung: W. JANDER, Z. anorg. allg. Chem. 241 (1939). 225.

<sup>2)</sup> D 30, 1940.

<sup>3)</sup> G. TAMMANN u. F. WESTERHOLD, Z. anorg. allg. Chem. 149 (1925), 35.  
Z. anorg. allg. Chem. Bd. 246.

$\text{WO}_3 \rightleftharpoons \text{W}_2\text{O}_5$  und später bei Kupferoxyd noch zusätzlich  $\text{CuO} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}$ .

Die Versuche mit Zinkoxyd und Magnesiumoxyd seien vorweg genommen, da nur die Bildung des Kupferwolframates eingehender untersucht worden ist. Wir benutzten ein inaktives Zinkoxyd, das aus Zinkoxalat durch Erhitzen auf  $800^\circ$  hergestellt wurde. Wir mischten dieses im molekularen Verhältnis 1:1 mit dem weiter unten beschriebenen Wolframtrioxyd. Da aber die daraus hergestellten Präparate in dem für eine Messung in Frage kommenden Temperaturgebiet keine oder nur sehr schwache katalytische Effekte zeigten, gaben wir weitere Versuche mit Wolframtrioxyd und Zinkoxyd auf. Weder die Kohlenoxyd-Oxydation noch der Stickoxydul-Zerfall wurden katalysiert, ebensowenig die Reaktion:  $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ . Lediglich die Kohlenoxyd-Oxydation verlief sehr langsam nahe der Explosionsgrenze.

Die anschließend mit Magnesiumoxyd ausgeführten Versuche waren ebenso negativ. Das Magnesiumoxyd stellten wir aus Magnesiumkarbonat durch Glühen her. Da nach G. TAMMANN und F. WESTERHOLD<sup>1)</sup> die Bildung des Magnesiumwolframates schon bei  $300^\circ$  anfängt, durften wir keine großen Erwartungen hegen. Denn wir hätten ja noch wesentlich unterhalb dieser Temperatur die aktiven Zustände der beginnenden Reaktion untersuchen müssen. Dafür fand sich aber keine geeignete Gasreaktion.

Da aber die Prüfung der Katalysatorfähigkeit die brauchbarste Methode ist, die aktiven Zustände, die beim Beginn einer Reaktion im festen Zustande auftreten, zu erkennen und zu messen, setzten wir unsere Versuche mit Wolframtrioxyd und Kupferoxyd fort. Die Reaktion konnte jetzt insofern weniger übersichtlich werden, als das Kupferoxyd eine eigene hohe Aktivität und eine große Neigung zu Wertigkeitswechsel besitzt.

### Herstellung des Ausgangsmaterials

Wolframtrioxyd stellten wir durch Erhitzen von Wolframsäure ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ , puriss. Merck) auf etwa  $700^\circ$  dar, und zwar zur Verhütung von Reduktion im Luftstrom. Das so erhaltene Präparat zeigte keine katalytischen Eigenschaften gegenüber der Kohlenoxyd-Verbrennung.

<sup>1)</sup> G. TAMMANN u. F. WESTERHOLD, Z. anorg. allg. Chem. 149 (1925), 35.



Das gewöhnliche Kupferoxyd (puriss. Merck) ist außerordentlich aktiv und daher für unsere Zwecke wenig geeignet. Um die Aktivität herabzusetzen, wurde es auf  $680^{\circ}$  erhitzt, wobei es gleichgültig war, ob dies 4 oder 15 Stunden geschah. Wir erreichten dadurch, daß die Kohlenoxyd-Verbrennung, die vorher schon bei etwa  $90^{\circ}$  sehr rasch vor sich ging, nun erst bei etwa  $220^{\circ}$  stattfand.

Beide Oxyde lagen, wie Röntgenaufnahmen ergaben, kristallisiert vor.

Kupferoxyd und Wolframtrioxyd wurden im molekularen Verhältnis 1:1 2 Stunden lang von Hand gemischt. Proben dieses Gemisches, etwa 10 g, temperten wir jeweils 6 Stunden in einem Muffelofen, angefangen bei  $390^{\circ}$  und, in Abständen von etwa  $30^{\circ}$ , bis  $680^{\circ}$ . In dem kritischen Gebiet um  $500^{\circ}$  stellten wir natürlich häufiger Präparate her. Schon rein äußerlich ließ sich das Fortschreiten der Reaktion an der Farbänderung erkennen. Die dunkelgraue Ausgangsmischung ging über einige grünliche Präparate (bei  $500^{\circ}$ ) in das Gelb des Wolframates über. Auffallend ist das kleine Intervall des Farbumschlages (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1

Glühtemperatur in $^{\circ}\text{C}$	Farbe
478	dunkelgrau
500	grün bis olivgelb
512	grün, nur wenig gelb
538	gelb
560	gelb
680	gelb bis gelbbraun

Mit den Präparaten wurde nun eine Reihe von Untersuchungen vorgenommen, um zu prüfen, bei welcher Temperatur erhöhte Aktivität vorlag. Außer den schon erwähnten katalytischen Effekten wurde die Sorption von Farbstoffen und die größere Reaktionsfähigkeit, z. B. Löslichkeit, untersucht. Sehr wesentlich war schließlich noch die röntgenographische Prüfung der Präparate.

### Bestimmung des Umsatzes

Um zunächst einen Überblick über das Fortschreiten der Reaktion zu erhalten, stellten wir an jedem Präparat den Umsatz, also die Bildung des Wolframates, fest. Dazu wurde 0,1 g der Substanz mit  $50\text{ cm}^3$  2 n-Essigsäure 2 Stunden lang auf dem Wasserbade

erwärmt, um das noch nicht in Reaktion getretene Kupferoxyd herauszulösen. In Übereinstimmung mit der Farbänderung ergab sich, daß bis  $478^{\circ}$  praktisch kein Umsatz eingetreten ist. Bei  $500^{\circ}$  steigt er plötzlich auf 48% und bei  $560^{\circ}$  erreicht er bereits 83% (vgl.

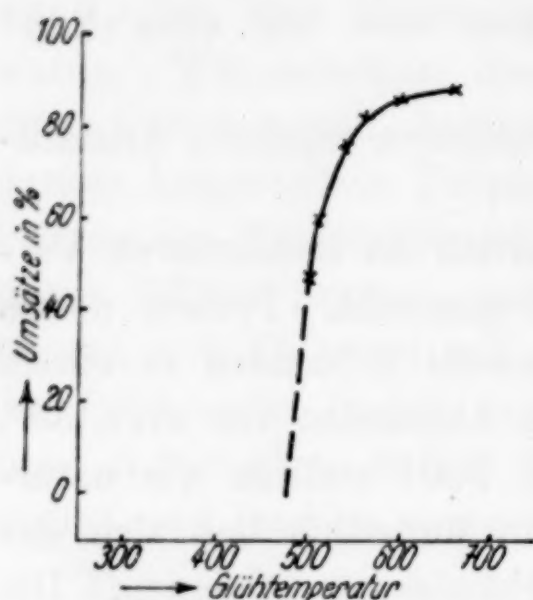


Abb. 1. Umsatzkurve

Abb. 1). G. TAMMANN und F. WESTERHOLD<sup>1)</sup> geben den Reaktionsbeginn bei  $600^{\circ}$  an. Das stimmt mit unseren Ergebnissen nicht überein. Vielleicht haben sie ein anders vorbehandeltes Kupferoxyd benutzt und dadurch einen späteren Beginn der Reaktion festgestellt.

#### Ermittlung der Oberflächenreaktion durch Löslichkeitsversuche

Wenn man annimmt, daß bei der Reaktion im festen Zustande die Moleküle zunächst auf der Oberfläche gelockert und dann ganz daraus entfernt werden, so müssen sie in diesem Übergangsstadium besonders leicht von chemischen Agenzien angreifbar sein. Das ist bei den früheren Untersuchungen stets gefunden worden und war deshalb auch hier zu prüfen. Nach einer größeren Reihe von Voruntersuchungen stellten wir fest, daß geglühtes Wolframtrioxyd in 50%iger Schwefelsäure nicht löslich ist, wohl aber, wenn es mit Kupferoxyd in Reaktion zu gehen beginnt oder gerade gegangen ist.

Als Methode zur Bestimmung geringer Mengen Wolframtrioxyd erwies sich eine in der Literatur angegebene qualitative Reaktion<sup>2)</sup> auch quantitativ als brauchbar. Eine 10%ige Lösung von Hydrochinon in konzentrierter Schwefelsäure gibt mit Wolframtrioxyd eine braunrote Färbung, die sich kolorimetrisch auswerten läßt. Dazu wurde 0,1 g der Substanz mit 50 cm<sup>3</sup> 50%iger Schwefelsäure 15 Minuten lang in leichtem Sieden gehalten. 1 cm<sup>3</sup> davon versetzten wir mit 3 cm<sup>3</sup> Hydrochinon-Schwefelsäure, füllten mit konzentrierter Schwefelsäure auf 10 cm<sup>3</sup> auf und brachten die Lösung in das Zeiss'sche Pulfrich-Kolorimeter. Das wenige auch in Lösung

<sup>1)</sup> G. TAMMANN u. F. WESTERHOLD, Z. anorg. allg. Chem. 149 (1925), 35.

<sup>2)</sup> E. DEFACQZ, Ann. chim. Phys. (7) 22 (1901), 283. Ähnlich wie wir arbeitet neuerdings auch G. BOGATZKI, Z. analyt. Chem. 114 (1938) 170 bei der Bestimmung von Wolfram im Stahl.



gegangene Kupferoxyd störte nicht. Die Methode gab gute Werte bei einem Gehalt von 5–150  $\gamma$  Wolframtrioxyd im  $\text{cm}^3$ . Die Genauigkeit betrug  $\pm 3 \gamma$ . Die Ergebnisse sind in Abb. 2 zusammengestellt, in der die Löslichkeit in Abhängigkeit von der Glüh-temperatur der einzelnen Präparate aufgetragen ist. Man erkennt, daß bei dem Präparat 500° ein sehr deutliches Maximum liegt, dem merkwürdigerweise ein Minimum folgt.

Eine entsprechende Bestimmung des Kupferoxydes konnte leider nicht durchgeführt werden, da sich kein Reagens fand, das gewöhnliches Kupferoxyd nicht löst, dagegen aber das aus der Oberflächenschicht. Sowohl Variieren des  $p_{\text{H}}$  wie auch der Dauer der Einwirkung milder Lösungsmittel zeitigte kein Ergebnis.

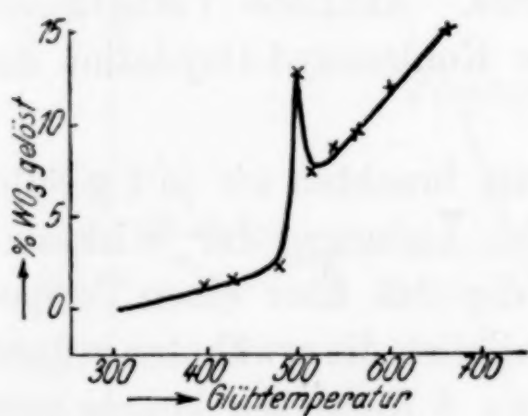


Abb. 2. Löslichkeit von  $\text{WO}_3$  in 50%iger Schwefelsäure

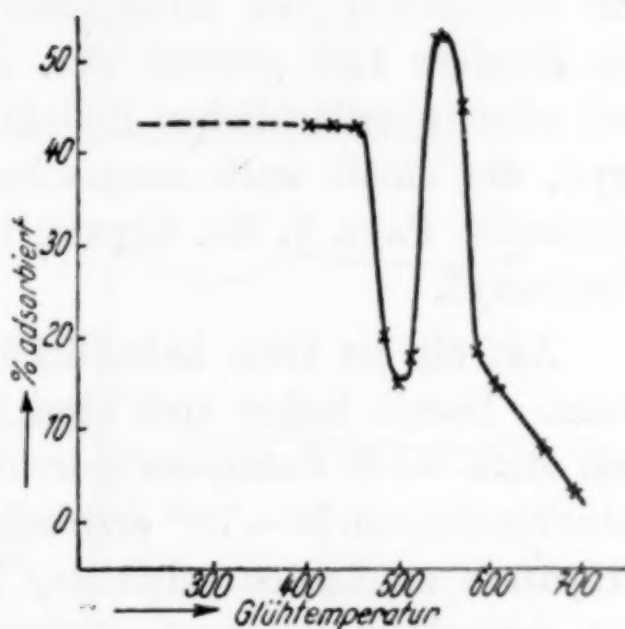


Abb. 3. Sorption von Beizengelb 3 R

### Sorptionsversuche

Die Prüfung der Sorptionsfähigkeit wurde mit dem bei solchen Versuchen bewährten Beizengelb 3 R<sup>1)</sup> vorgenommen. 0,5 g der Substanz wurden mit 20  $\text{cm}^3$  einer Lösung dieses Farbstoffes in thiophenfreiem Benzol (etwa  $0,2 \cdot 10^{-3}$  mol.) 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt, dann zentrifugiert und kolorimetriert. An Hand einer Eichkurve konnte die jeweilige Sorption festgestellt werden. Während bis Präparat 460° die Sorption völlig gleichmäßig war, ging sie, wie Abb. 3 zeigt, durch ein tiefes Minimum bei 500° in ein Maximum bei 538° über, um schließlich nach Null abzufallen. Die anfängliche Sorption erfolgte in der Hauptsache durch das Kupferoxyd.

<sup>1)</sup> W. JANDER u. K. BUNDE, Z. anorg. allg. Chem. 231 (1937), 345.

### Katalysen

Für die katalytischen Versuche wurde der im hiesigen Institut entwickelte Apparat<sup>1)</sup> benutzt. Als geeignete Gasreaktion erwies sich die Kohlenoxyd-Verbrennung.

Um ein für alle Katalysen gleiches Gasgemisch zu haben, stellten wir einen größeren Vorrat, 60 Liter, von der Zusammensetzung:  $2\text{CO} + \text{O}_2$  her. Wir führten zunächst damit und ohne Zusatz die Katalysen aus. Es zeigte sich aber, daß wir mehr Sauerstoff benötigten, da sonst die Desorption des gebildeten Kohlendioxydes am Katalysator im Anfang zu langsam vor sich ging und dadurch der Verlauf der Katalyse unregelmäßig war. Wir setzten daher dem Gasgemisch stets das gleiche Volumen Luft zu, die vorher zur Entfernung von Kohlendioxyd und Wasser durch eine Falle mit flüssiger Luft geleitet war. Zudem bestand vorher die Möglichkeit einer oberflächlichen Reduktion des Katalysators durch Kohlenoxyd, die damit auch ausgeschaltet wurde. Ähnliche Verhältnisse beschreibt PAUL V. MC. KINNEY<sup>2)</sup> bei der Kohlenoxyd-Oxydation am Platinoxid.

Auf die im Ofen befindliche Glasfritte brachten wir je 1 g Substanz. Damit ließen sich ohne merkliche Änderung der Wirksamkeit stets 6—8 Katalysen durchführen, die sich über einen Temperaturbereich von 50—70° erstreckten. Lediglich die erwähnten grünen Präparate ermüdeten schneller. Nach etwa 3 Katalysen konnte man mit demselben Präparat die erhaltenen Werte nicht mehr reproduzieren und mußte den Katalysator erneuern.

Vorversuche ergaben, daß die Reaktion nicht ganz scharf nach der I. Ordnung verlief. Charakteristisch war:

1. Eine längere Anlaufzeit der Katalyse, während der der Umsatz pro Zeiteinheit zunahm; und zwar dauerte bei langsamen Reaktionen dieser Zustand bis zu 12 Minuten, bei schnellen Reaktionen weniger.

2. Nach Abzug dieser Zeit liegen die praktischen Werte zunächst ein wenig über der theoretischen Kurve einer Reaktion I. Ordnung und dann ein wenig unter ihr (1—2%).

Überall war aber dasselbe Bild, so daß dieser Fehler in der vergleichenden Betrachtung herausfällt.

<sup>1)</sup> W. JANDER u. K. BUNDE, Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937), 345; W. JANDER u. H. PFISTER, Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938), 95.

<sup>2)</sup> PAUL V. MC. KINNEY, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934), 2577.



Die Auswertung der Katalysen erfolgte in der in früheren Arbeiten<sup>1)</sup> beschriebenen Weise. Dabei genügt es zur Erkennung

Tabelle 2  
Katalyse:  $2 \text{ CO} + \text{O}_2$  (+ Luft)

Glühtemperatur in °C	$K_{270^\circ}$	$Q$	$\log C$
0	nicht genau meßbar		
395	0,0664	22,5	7,9
433	0,0562	14,0	4,4
478	0,0154	13,0	3,4
500	0,0871	8,6	2,4
512	~ 0,5	23,9	9,3
538	0,2089	23,0	8,6
560	0,0955	23,0	8,25
575	0,0933	23,9	8,6
595	0,0537	23,7	8,3
660	0,0537	23,7	8,3

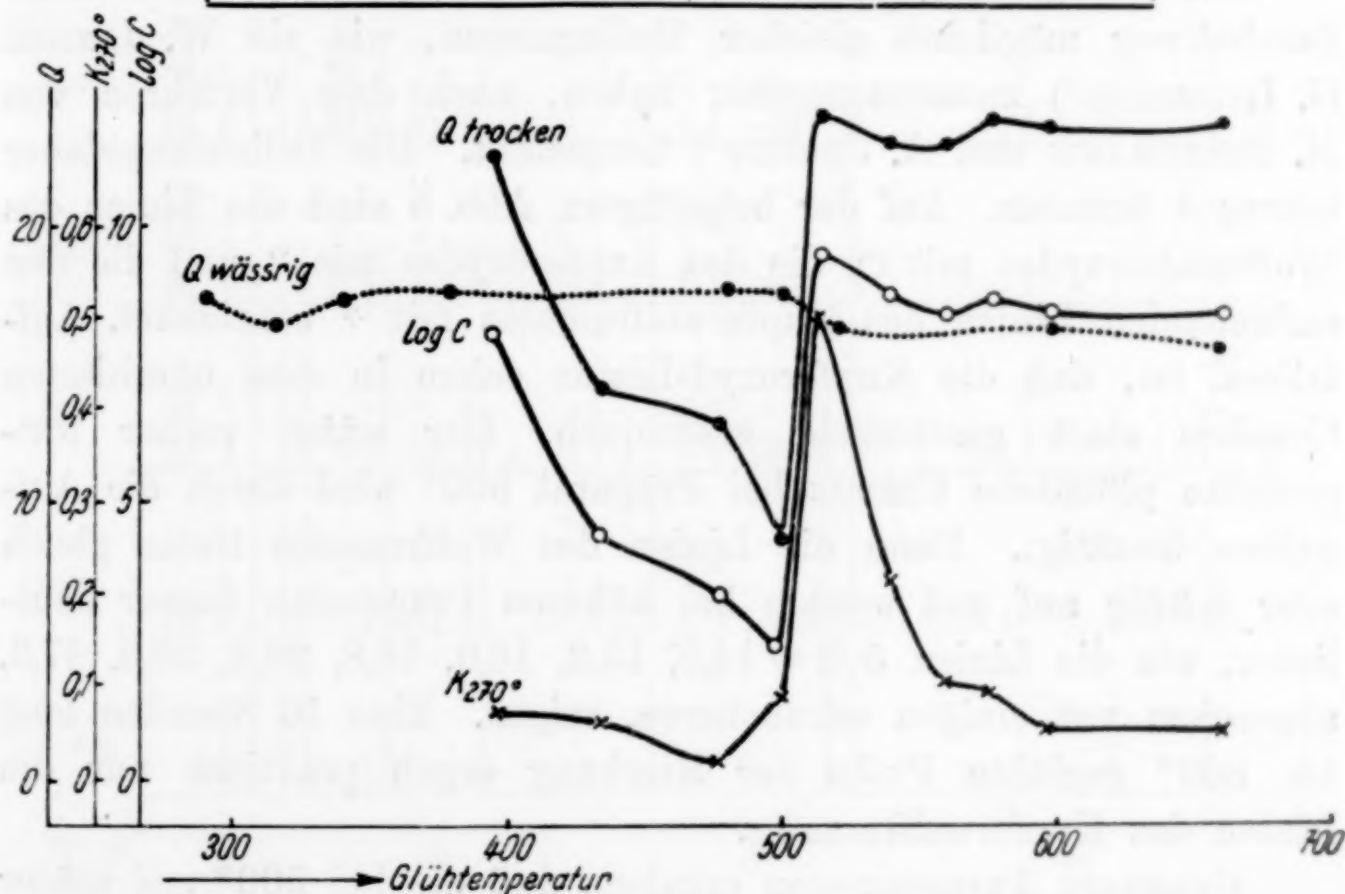


Abb. 4. Katalyse:  $2 \text{ CO} + \text{O}_2$  (+ Luft)

Abhängigkeit der katalytischen Wirksamkeit von der Vorerhitzung

der aktiven Zustände, wenn neben einer charakteristischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $K$  die  $Q$ - und  $\log C$ -Werte der

ARRHENIUS'schen Gleichung:  $K = C \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$  wiedergegeben werden. Sie sind in Tabelle 2 und Abb. 4 zusammengestellt.  $Q$  und  $\log C$  fallen

<sup>1)</sup> W. JANDER und Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937), 345, **239** (1938), 95, **241** (1939), 57.

zunächst bis  $500^{\circ}$  stark ab. Dieses beiderseitige Absinken bedingt, daß  $K$  zunächst auch kleiner wird, aber bei  $500^{\circ}$  schon wieder ansteigt. Kurz oberhalb  $500^{\circ}$  ergibt sich ein außerordentlich starkes Ansteigen von  $Q$  und  $\log C$ . Da  $\log C$  im Verhältnis stärker anwächst als  $Q$ , ist auch  $K$ , und damit die Katalyse selbst, sehr hoch. Diesem ausgeprägten Maximum, das durch mehrere andere auf  $510$  bis  $515^{\circ}$  erhitzte Präparate erhärtet wurde, folgt ein Gebiet, in dem die scheinbare Aktivierungswärme,  $Q$ , ziemlich konstant bleibt, während  $\log C$  und damit  $K$  stetig kleiner werden. Recht interessant sind die großen Schwankungen der scheinbaren Aktivierungswärme  $Q$ , die bei  $395^{\circ}$   $22,5$  Kcal, bei  $500^{\circ}$   $8,6$  Kcal, und ab  $512^{\circ}$  wieder  $23$ — $24$  Kcal beträgt.

### Röntgenuntersuchungen

Die Röntgenaufnahmen der einzelnen Präparate wurden unter Innehaltung möglichst gleicher Bedingungen, wie sie W. JANDER G. LEUTHNER<sup>1)</sup> zusammengefaßt haben, nach dem Verfahren von M. STRAUMANIS und A. JERVINS<sup>2)</sup> hergestellt. Die Belichtungsdauer betrug 4 Stunden. Auf der beigefügten Abb. 5 sind die Linien des Wolframtrioxydes mit  $\circ$ , die des Kupferoxydes mit  $\vee$  und die neu auftretenden Linien des Kupferwolframates mit  $+$  bezeichnet. Auffallend ist, daß die Kupferoxyd-Linien schon in dem unerhitzten Gemisch stark geschwächt erscheinen. Der schon vorher festgestellte plötzliche Umsatz bei Präparat  $500^{\circ}$  wird durch die Aufnahme bestätigt. Denn die Linien des Wolframates treten gleich sehr kräftig auf und werden bei höheren Präparaten immer deutlicher, wie die Linien  $\vartheta/2 = 14,5, 15,3, 16,0, 18,8, 26,8, 33,0, 47,3$ , abgesehen von einigen schwächeren, zeigen. Eine 10 Stunden lang bei  $800^{\circ}$  geglühte Probe der Mischung ergab praktisch nur die Linien des Kupferwolframates.

Genauere Ausmessungen ergaben, daß die bei  $500^{\circ}$  und später neu auftretenden Röntgenlinien an der gleichen Stelle lagen wie beim reinen Kupferwolframmat. Das bedeutet, daß keinerlei Gitterdehnung oder Gitterschrumpfung vorliegt. Es kam nun weiterhin darauf an zu prüfen, ob die zuerst auftretenden Kriställchen des Wolframates Gitterstörungen aufweisen, wie wir das z. B. bei der Bildung des Magnesiumaluminates<sup>3)</sup> gefunden hatten. Dazu wurde

<sup>1)</sup> W. JANDER u. G. LEUTHNER, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 57.

<sup>2)</sup> M. STRAUMANIS u. A. JERVINS, Z. Physik **98** (1936), 461.

<sup>3)</sup> W. JANDER u. H. PFISTER, Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938), 95.



nach dem Vorgehen von R. FRICKE und seiner Schule<sup>1)</sup> durch Ausphotometrieren der Röntgenaufnahmen der Intensitätsabfall der Linien untersucht. Bei Gitterstörungen ist dieser nach größeren Glanzwinkeln bekanntlich größer als bei Kristallen ohne Gitterfehler.

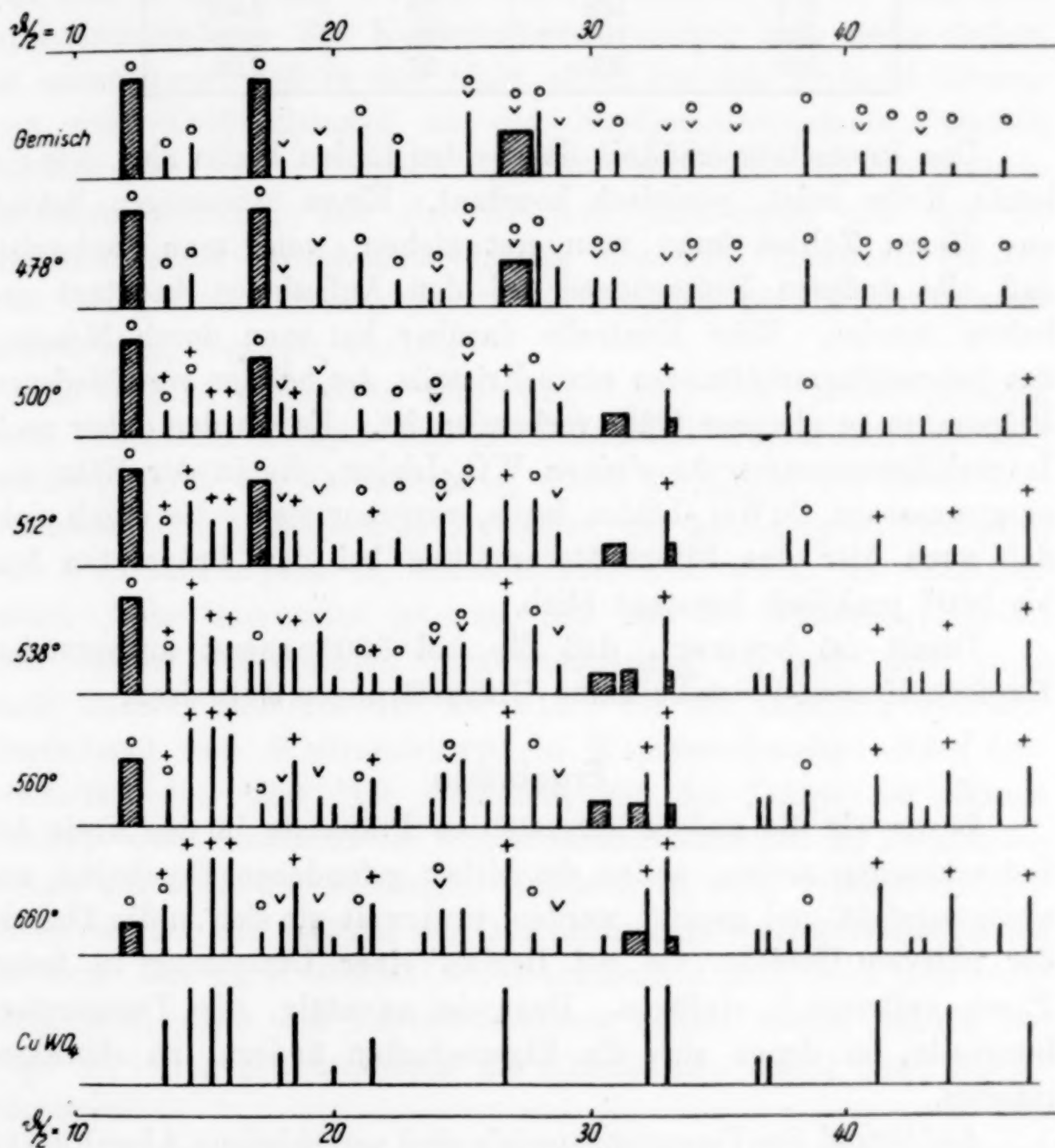


Abb. 5. Röntgenogramm  $\text{CuO} + \text{WO}_3$

Von den zahlreichen Linien des Kupferwolframates wurden dafür die Linien  $2\theta = 16,0^\circ$  und  $2\theta = 47,3^\circ$  ausgewählt, da diese reine Wolframatl原因en sind und nicht mit anderen zusammenfallen. Durch Ausplanimetrieren der Photometerkurven, die mittelst eines ZEISS'schen Spektral-Linienphotometers gewonnen waren, ergaben sich folgende Zahlen:

<sup>1)</sup> R. FRICKE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44 (1938) 291.

Tabelle 3

Präparat in °	$\vartheta/2 = 16,0^\circ$	$\vartheta/2 = 47,3^\circ$	$\frac{\vartheta/2 = 16,0^\circ}{\vartheta/2 = 47,3^\circ}$
500	160	80	2,00
512	188	90	2,08
538	194	93	2,08
560	202	97	2,08

Das Intensitätsverhältnis der beiden Linien bleibt also, wie die letzte Reihe zeigt, praktisch konstant. Einen eindeutigen Schluß aus diesen Zahlen kann man erst ziehen, wenn man nachweist, daß alle äußeren Bedingungen bei den Aufnahmen konstant gehalten wurden. Eine Kontrolle darüber hat man durch Messung des Intensitätsverhältnisses eines Kristalls, der bei den verschiedenen Präparaten in gleicher Güte vorhanden ist. Es wurden daher noch Intensitätsmessungen an einigen  $\text{WO}_3$ -Linien, die in der Nähe der ausgemessenen  $\text{CuWO}_4$ -Linien lagen, vorgenommen. Es ergab sich, daß auch hier das Intensitätsverhältnis bei den Präparaten 500 bis  $560^\circ$  praktisch konstant blieb.

Damit ist bewiesen, daß die bei  $500^\circ$  zuerst auftretenden Kupferwolframat-Kristalle keine Gitterstörungen aufweisen.

### Ergebnisse

Bevor wir die anders hergestellten Präparate in den Kreis der Betrachtungen ziehen, sollen die bisher gefundenen Ergebnisse zusammengefaßt und geprüft werden, inwieweit sie sich in die Theorie der aktiven Gebilde, die bei Beginn einer Umsetzung in fester Phase auftreten<sup>1)</sup>, einfügen. Dazu ist es nötig, die Temperaturintervalle, in denen sich die Eigenschaften ändern, zu charakterisieren.

Auf Grund des Versuchsmaterials sind verschiedene Abschnitte zu erkennen:

1. Gebiet bis  $480^\circ$ . Während sich die Farbe noch nicht ändert und auch kein merklicher Umsatz vorhanden ist, sinkt die Katalysierfähigkeit stetig stark ab, und zwar sowohl der  $Q$ -Wert, die scheinbare Aktivierungswärme, als auch  $\log C$ . Die Sorptionsfähigkeit nimmt zunächst bis  $460^\circ$  praktisch nicht ab, dann aber bis  $480^\circ$  sehr stark. Die Lösungsgeschwindigkeit von Wolfram-

<sup>1)</sup> Vgl. dazu: W. JANDER, Z. anorg. allg. Chem. 241 (1939), 225 und Österr. Chemiker-Ztg. 1939 Heft 7.



trioxyd in Schwefelsäure steigt sehr langsam an. Aus allem geht hervor, daß bis  $480^{\circ}$  nur eine Oberflächenreaktion stattfindet. Die Oberfläche des Kupferoxydes, das vor der Reaktion im festen Zustande der Hauptträger der heterogenen Katalyse ist, wird allmählich und stetig durch  $WO_3$ -Moleküle blockiert. Da die scheinbare Aktivierungswärme der Kohlenoxydverbrennung sich stetig ändert, ist anzunehmen, daß es sich nicht allein um eine einfache Adsorption von Wolframtrioxyd an der Kupferoxydoberfläche handelt, sondern daß eine chemische Reaktion unter Bildung von Kupferwolframat eintritt, daß also die von dem einen von uns als Zwittermoleküle bezeichneten Gebilde entstehen. Hierdurch müssen auch die gröberen Poren, die für die Sorption des Farbstoffes maßgebend sind, verstopft werden.

2. Gebiet zwischen  $500$ — $512^{\circ}$ . Bei  $500^{\circ}$  treten plötzlich recht erhebliche Mengen von kristallisiertem Kupferwolframat auf, bewiesen durch die Farbänderung, durch die Kurve des merklichen Umsatzes, durch das starke Ansteigen der Lösungsgeschwindigkeit des Wolframtrioxydes in Schwefelsäure und durch die Röntgenbilder. Sehr interessant ist nun, daß sich die Katalysierfähigkeit trotz dieser tiefgreifenden Strukturänderung bei  $500^{\circ}$  noch nicht stark ändert, sondern erst bei  $512^{\circ}$ , wo die Reaktion zwischen Kupferoxyd und Wolframtrioxyd in Kupferwolframat weiter fortgeschritten ist. Das läßt vermuten, daß der Träger der starken Katalyse die Oberfläche der Kupferwolframatkristalle im Zusammenwirken mit noch überschüssigen Kupferoxyd- oder Wolframtrioxyd-Molekülen ist, die sich auf der Oberfläche der Wolframatkriställchen befinden. Das dabei entstehende Konglomerat muß noch sehr grobporig sein, denn die Farbstoffsorption nimmt wieder höhere Beträge an. Dagegen entstehen die Kriställchen selbst ohne Gitterstörungen.

3. Gebiet ab  $512^{\circ}$ . Bei Erhöhung der Temperatur nimmt nun der Umsatz weiter zu. Das Kupferwolframat bleibt zunächst noch sehr grobporig, so daß die Sorptionsfähigkeit gegenüber dem Beizengelb noch ansteigt. Dann sintert das Material aber langsam, so daß immer weniger Beizengelb aufgenommen werden kann. Auch die aktiven Stellen der Oberfläche werden immer geringer, wodurch die Katalysierfähigkeit bei gleichbleibender scheinbarer Aktivierungswärme schnell kleiner wird.

Wir sehen also, daß sich die Reaktion  $CuO + WO_3 = CuWO_4$  gut in die Theorie der aktiven Zustände bei einer Umsetzung in

fester Phase einordnet. Durch die schnelle Reaktion werden aber verschiedene Zwischenzustände übersprungen, so daß das allgemeine Bild recht einfach aussieht.

Die eingangs erwartete Komplizierung der Reaktion durch Wertigkeitswechsel konnte nicht festgestellt werden. Immerhin besteht doch die Möglichkeit solchen Einflusses, denn beim Präparat 512° waren die katalytischen Effekte am schwierigsten zu messen. Oft wurden unerwartet schnelle Reaktionen, mitunter von einem Temperaturanstieg bis zu 10° begleitet, hervorgerufen. Wenn man ein ähnliches System untersuchen würde, bei dem aber dieses kritische Gebiet zwischen 500 und 520° über einen weiteren Temperaturbereich auseinandergezogen ist, könnte man vielleicht aufschlußreichere Beobachtungen machen, z. B. eine tiefergreifende Änderung der Katalysatorfähigkeit feststellen.

### Versuche mit auf nassem Wege hergestelltem Kupferwolframat

Wie wir schon in der Einleitung erwähnten, sollten die durch Reaktion in festem Zustande erhaltenen aktiven Präparate mit Substanzen verglichen werden, die auf nassem Wege, also durch Fällung, gewonnen waren. Von Anfang an mußte man erwarten, daß der allgemeine Verlauf der beiden Präparatenreihen ein verschiedener ist. Es wäre aber denkbar, daß besonders bei den höher erhitzten Substanzen Gebilde mit gleichartiger Oberfläche vorliegen, die die gleiche scheinbare Aktivierungsenergie besitzen, durch die man bestimmte Rückschlüsse ziehen kann. Das ist aber, wie wir sehen werden, hier nicht der Fall.

Zur Darstellung wurde Wolframsäure ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ , Merck) in einem geringen Überschuß von Ammoniak gelöst. Wir fügten eine entsprechende Lösung von Kupferniträt hinzu. Das sich rasch zu Boden setzende Kupferwolframat wurde abgenutscht und zunächst bei 105° mehrere Stunden getrocknet. Wir erhielten ein hellgrünes Produkt, das noch Wasser und vor allem Ammoniumniträt enthielt. Nach dem Trocknen bei 200° war noch 1 Mol Wasser vorhanden, die Farbe blieb grün. Erst bei 340° entstand ein wasserfreies Produkt. Von 340° an wurden Proben bei verschiedenen Temperaturen, wie bei der Reaktion im festen Zustand, getempert. Dabei ging die Farbe über ein dunkleres Gelb in das helle Gelb des Wolframates über. Während Röntgenaufnahmen der wasserhaltigen Produkte überhaupt keine Liniendiagramme ergaben, zeigten die der wasserfreien von Anfang an die Linien des Kupferwolframates.



Die katalytischen Untersuchungen wurden in der gleichen Weise wie früher vorgenommen und ausgewertet. Da die Reaktionsordnung der Kohlenoxydverbrennung die gleiche war wie bei den auf trockenem Wege hergestellten Präparaten, kann ein direkter Vergleich vorgenommen werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

Präparat in °	$K_{227^\circ}$	$Q$	$\log C$
290	0,057	17,5	6,47
315	0,036	16,3	5,69
-----			
340	0,240	17,4	7,05
380	0,240	17,6	7,09
480	0,240	17,6	7,09
500	0,240	17,6	7,09
520	0,118	16,3	6,02
600	0,090	16,5	6,18
660	0,006	15,5	4,48

Auffallend war zunächst, daß die Katalysen bei viel niedrigerer Temperatur verliefen. Während wir früher für den vergleichenden  $K$ -Wert praktischerweise die Katalyse bei  $270^\circ$  wählten, genügte jetzt die bei  $227^\circ$ .

Die wasserhaltigen Präparate katalysierten verhältnismäßig schlecht. Bei den ersten wasserfreien erfolgte dann aber ein starker Sprung von  $K_{227^\circ} = \sim 0,05$  auf  $K_{227^\circ} = 0,24$ . Dieser Wert wurde über ein großes Intervall sehr streng beibehalten. Erst ab  $520^\circ$  fiel er wieder ab und erreichte bei  $660^\circ$   $K_{227^\circ} = 0,006$ .

Die  $Q$ -Werte lagen mit geringen Schwankungen bei 17 Kcal und änderten sich praktisch überhaupt nicht. Nur ab  $520^\circ$  scheint eine geringe Verkleinerung einzutreten.

Die Verhältnisse liegen also hier gänzlich anders als bei den Präparaten, die auf trockenem Wege gewonnen waren. Das erkennt man besonders, wenn man die  $Q$ -Werte miteinander vergleicht (vgl. Abb. 4, S. 73, in der die Werte als  $Q_{\text{wäßrig}}$  im Gegensatz zu  $Q_{\text{trocken}}$  aufgetragen sind). Daraus geht deutlich hervor, daß die Oberfläche der beiden Präparatenreihen völlig verschiedene aktive Stellen besitzen müssen. Da die aus wäßrigen Lösungen hergestellten Substanzen und damit auch deren Oberflächen nur aus Kupferwolframat bestehen, kann der katalytische Effekt bei den Präparaten, die auf trockenem Wege hergestellt wurden, nicht durch die gleiche Molekülart allein hervor-

gerufen worden sein. Das befestigt die früher ausgesprochene Vermutung, daß die starke Katalyse auf der Oberfläche von Kupferwolframatkriställchen stattfindet, auf der außerdem noch Kupferoxyd oder Wolframtrioxyd im Überschuß sich befindet.

### Zusammenstellung

Die vorliegende Arbeit ergibt, daß sich die Reaktion im festen Zustande zwischen Wolframtrioxyd und Kupferoxyd unter Berücksichtigung der besonderen Verhältnisse den bestehenden Vorstellungen über die aktiven Zwischenzustände einfügt. Nach anfänglich nur indirekt zu erkennender Oberflächenreaktion, die zu Zwittermolekülen führt, erfolgt ab 500° die Ausbildung eines vielschichtigen Kupferwolframatgitters. Dabei treten sehr starke Maxima der katalytischen Aktivität auf.

Ein Vergleich zwischen der Aktivität von Präparaten, die aus wäßrigen Lösungen durch Fällung gewonnen waren und solchen, die durch Reaktion im festen Zustande dargestellt waren ergab, daß bei beiden völlig andersartige katalytisch wirksame Oberflächen vorhanden sind.

*Frankfurt a. M., Institut für anorg. Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. November 1940.



## **Die Zwischenzustände, die bei der Bildung des Willemits aus Zinkoxyd und Kieselsäure im festen Zustande auftreten**

27. Mitteilung über Reaktionen im festen Zustande  
bei höheren Temperaturen<sup>1)</sup>

Von WILHELM JANDER und HEINZ RIEHL<sup>2)</sup>

Mit 6 Abbildungen im Text

In einer kürzlich erschienenen Arbeit<sup>3)</sup> hat der eine von uns theoretische Vorstellungen über die aktiven Gebilde, die vor und bei Beginn einer Reaktion im festen Zustande auftreten, entwickelt, wie sie sich aus den Ergebnissen der bisher durchgeführten Untersuchungen von uns<sup>4)</sup> sowie von G. HÜTTIG und Mitarbeitern<sup>5)</sup> ergeben. Dabei wurden besonders die Unterschiede aufgezeigt, die noch in den beiden Auffassungen über die Art der Bildung der ersten Kristalle des Reaktionsproduktes bestehen. Während HÜTTIG glaubt, daß bei einer Reaktion  $A + B = AB$  nach dem Auftreten erster Zwittermoleküle und der Ausbildung molekularer Oberflächenschichten bei weiterer Temperatursteigerung zunächst eine sehr durchgreifende Diffusion der Teilchen der einen Kristallart  $A$  in das Gitter der anderen  $B$  eintritt, ohne daß Kristallkeime der Verbindung  $AB$

<sup>1)</sup> 24. Mitteilung: W. JANDER, Österr. Chemiker-Ztg. (1939), Heft 7;  
25. Mitteilung: W. JANDER u. K. GROB, Z. anorg. allg. Chem. **245** (1940), 67;  
26. Mitteilung: W. JANDER u. W. WENZEL, vgl. die vorhergehende Mitteilung.

<sup>2)</sup> D. 30.

<sup>3)</sup> W. JANDER, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 225.

<sup>4)</sup> W. JANDER u. K. BUNDE, Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937), 345;  
W. JANDER u. H. PFISTER, Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938), 95; W. JANDER  
u. G. LEUTHNER, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 57.

<sup>5)</sup> G. HÜTTIG u. Mitarbeiter, bes. Angew. Chem. **49** (1936), 882 und  
Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938), 209.

gebildet werden, vertreten wir den Standpunkt: Vor der Ausbildung der ersten Kristalle  $AB$  hat nur eine geringe Diffusion von  $A$  in wenige Oberflächenschichten der Kristallart  $B$  stattgefunden. Amorphe Gebilde sind in größerem Ausmaße bisher nicht nachgewiesen worden. Bei den in einfachem Gitter kristallisierenden Verbindungen (Spinelltypus)  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  und  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  sind bei der angenommenen großen Beweglichkeit der einzelnen Kristallteilchen auch die Keimbildungs- und Kristallwachstumsgeschwindigkeiten so groß, daß bald nach einer tiefergreifenden Diffusion auch die ersten Kristalle auftreten. Beim System  $\text{MgO-TiO}_2$ , in dem primär das komplizierter kristallisierende Magnesiummetatitanat entsteht, konnten auch keine nachweisbaren amorphen Zwischenprodukte gefaßt werden. Es ist aber, wie wir schon früher auseinandersetzen, durchaus möglich, daß größere Mengen amorphen Reaktionsproduktes dort entstehen, wo die Kristallisationsbedingungen allgemein sehr schlecht sind. Aus diesem Grunde untersuchten wir die Bildung von Willemit, Zinkorthosilikat, durch Reaktion im festen Zustand aus Zinkoxyd und Kieselsäure.

$\text{SiO}_2$  wandten wir einmal in amorpher Form an, das aus einem Kieselsäuregel hergestellt war. Diese Form wäre infolge ihrer stark aufgelockerten Struktur geeignet, einer weitgehenden Diffusion des  $\text{ZnO}$  in das  $\text{SiO}_2$  Vorschub zu leisten. Im amorphen  $\text{SiO}_2$  besitzen die Elementarteilchen noch bei verhältnismäßig hoher Temperatur sehr geringe Beweglichkeit, was aus ihrem äußerst langsamen Übergang in die stabile kristallisierte Form hervorgeht. Auch dadurch wäre die Bildung größerer Mengen amorpher Zwischenprodukte begünstigt, bevor das kristallisierte Endprodukt entsteht.

Die nachfolgende Untersuchung sollte noch über zwei weitere Punkte Aufklärung schaffen. Einmal sollte durch Veränderung des Ausgangsmaterials — statt amorpher Kieselsäure Quarz — geprüft werden, wieweit Unterschiede in den aktiven Zwischenzuständen vorhanden sind. Weiterhin wollten wir sehen, ob durch mechanische Trennung der einzelnen Mischungen Schlüsse über die Art der Wanderung bei der Reaktion im festen Zustande gezogen werden können.

Die Untersuchungen wurden entsprechend ausgeführt, wie das bei anderen Systemen auch geschehen war:

1. Bestimmung der katalytischen Wirksamkeit der auf verschiedene Temperaturen erhitzten Pulvergemische.
2. Messung ihrer sorptiven Fähigkeiten gegenüber gelösten Farbstoffen.



3. Röntgenographische Untersuchung der einzelnen Präparate nach dem DEBYE-SCHERRER-Verfahren,

- a) zur Feststellung der ersten kristallisierten Reaktionsprodukte,
- b) zur Erfassung etwaiger Gitterstörungen der ersten neu auftretenden Kristalle des Reaktionsproduktes.

4. Mechanische Trennung der reagierten Präparate in die Ausgangsbestandteile. Durch Zentrifugieren der Präparate mit einer Flüssigkeit, deren spez. Gewicht zwischen denen der beiden Komponenten liegt, läßt sich eine Trennung erreichen.

Diese letzte unter 4. genannte Untersuchung sollte uns einen Anhaltspunkt dafür geben, welche der beiden Komponenten, ZnO oder SiO<sub>2</sub>, die größere Beweglichkeit besitzt. Wenn die ersten Anteile des Reaktionsproduktes AB auf der Komponente A anzutreffen sind, kann man annehmen, daß die Teilchen von B beweglicher sind. Wir haben oben die Vermutung ausgesprochen, die ZnO-Teilchen seien beweglicher als die SiO<sub>2</sub>-Teilchen; bei einer Reaktion müßten erste Kristallkeime in den Oberflächenschichten des SiO<sub>2</sub> entstehen, und die ersten Silikatkristalle müßten an der Kieselsäure haften.

#### Herstellung des Ausgangsmaterials und der Präparate

Das verwendete Zinkoxyd wurde aus Zinkoxalat durch 6stündiges Erhitzen an der Luft hergestellt. Nach 2 Stunden Tempern bei 400° lag nur noch „aktives“ Zinkoxyd vor<sup>1)</sup>. Um jedoch von einer etwaigen Änderung der Aktivität des ZnO bei den höher erhitzten Präparaten frei zu sein, wurde es während weiterer 4 Stunden auf 750° erhitzt.

Weiter benutzten wir amorphe Kieselsäure. Siliciumtetrachlorid wurde zweimal destilliert und dann in viel destilliertes Wasser eingetropft. Die kolloide Lösung wurde eingedampft, und das Kieselsäuregel durch 24stündiges Trocknen bei 300° weitgehend wasser- und salzsäurefrei gemacht. Nach 6stündigem Erhitzen auf 1000° trat kein weiterer Glühverlust mehr ein. Beim Abrauchen mit Flußsäure verblieb kein Rückstand; röntgenographisch erwies sich das so hergestellte SiO<sub>2</sub> als amorph. Für die zweite Untersuchungsreihe wandten wir Quarzmehl p. a. (Merck) an.

ZnO und SiO<sub>2</sub>(amorph) einerseits und ZnO und Quarz andererseits wurden im Molverhältnis 2:1 zerrieben und gemischt. Teile des Gemisches wurden während je 6 Stunden im elektrischen Ofen auf verschiedene Temperaturen (500—1250°) erhitzt.

<sup>1)</sup> E. ROSENKRANZ, Z. physik. Chem. Abt. B 14 (1931), 409.

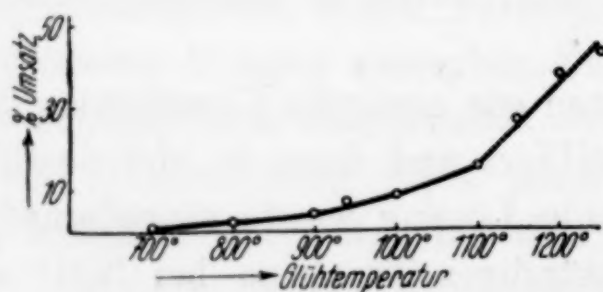
## Bestimmung des Umsatzes

Bereits A. PAPST<sup>1)</sup> hat festgestellt, daß die Reaktion zwischen ZnO und SiO<sub>2</sub> bei etwa 900° merklich zu werden beginnt. Um aber einen einigermaßen quantitativen Überblick über die in Reaktion getretenen Mengen zu erhalten, bestimmten wir den noch nicht umgesetzten Anteil des ZnO gravimetrisch. Zinkoxyd löst sich quantitativ bei Wasserbadtemperatur in 1 n-Ammonacetatlösung, kristallisiertes Zinksilikat wird von diesem Reagens nicht angegriffen. Das in Lösung gegangene Zink bestimmten wir als Anthranilat [FUNK und DITT<sup>2)</sup>]. Da jedoch die zuerst auftretenden Silikatkryställchen unter Umständen in geringem Maße bei diesem etwas rohen Verfahren doch angegriffen werden könnten, erscheint der Umsatz vielleicht etwas geringer als in Wirklichkeit. Es erwies sich, wie Tabelle 1 und Abb. 1 zeigen, daß unterhalb 900° nur äußerst geringe Mengen umgesetzt wurden, daß die Reaktion bei 900–1000° merklich wird und daß auch bei 1250° kein großer Umsatz eingetreten ist.

Tabelle 1 (vgl. Abb. 1)

Umsatz im System ZnO–SiO<sub>2</sub> (amorph)

Präparat . . . . .	700°	800°	900°	940°	1000°
Umsatz in %, . . .	1,0	2,2	4,2	7,0	8,8
Präparat . . . . .	1100°	1150°	1200°	1250°	
Umsatz in % . . .	15,7	26,7	37,9	42,9	

Abb. 1. Umsatz im System ZnO–SiO<sub>2</sub> (amorph)

## Sorption von Farbstoff

Nach Methoden, wie sie zuletzt von W. JANDER und G. LEUTHNER<sup>3)</sup> beschrieben wurden, untersuchten wir die Sorptionsfähigkeit unserer Präparate aus ZnO und amorpher Kieselsäure gegenüber gelösten Farbstoffen. Es zeigte sich jedoch, daß die bisher bei ähnlichen

<sup>1)</sup> A. PAPST, Z. physik. Chem. Abt. A **142** (1929), 227.

<sup>2)</sup> H. FUNK u. M. DITT, Z. analyt. Chem. **91** (1933), 332.

<sup>3)</sup> W. JANDER u. G. LEUTHNER, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 57.



Untersuchungen benutzten Farbstofflösungen für unsere Messungen nicht geeignet waren. Die Unterschiede der von den verschiedenen Präparaten adsorbierten Farbstoffmengen waren meist so gering, daß sie nur wenig außerhalb der durch die Bestimmungsmethode gegebenen Fehlergrenzen lagen. Lediglich eine etwa  $10^{-6}$ -molare Lösung von Kristallviolett in einem Gemisch von absolutem, thiophenfreiem Benzol und absolutem Methanol (7:1) ergab günstigere und auch vollständig reproduzierbare Resultate.

Tabelle 2 (vgl. Abb. 2)  
Sorption von Kristallviolett

Präparat . . . .	0°	400°	500°	600°	700°	800°	900°
% adsorbiert	12,9	14,3	15,0	14,9	10,1	8,3	9,1
Präparat . . . .	930°	950°	1000°	1100°	1150°	1200°	1250°
% adsorbiert	9,3	8,7	7,8	6,9	3,1	1,8	0,9

Die Sorptionsfähigkeit zeigt zunächst ein sehr flaches Maximum bei den 500°- und 600°-Präparaten, sie durchläuft bei 800° ein Minimum, um bei 930° ein zweites Maximum zu erreichen und dann wieder abzunehmen.

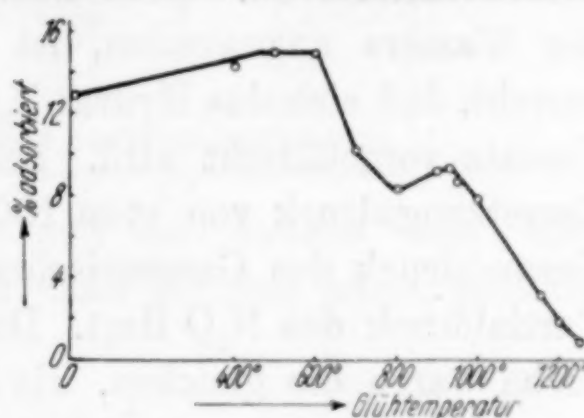


Abb. 2. Sorption von Kristallviolett

### Katalytische Untersuchungen

Zu unseren Untersuchungen diente die im Prinzip gleiche Apparatur, wie sie schon früher beschrieben wurde<sup>1)</sup>. Die Mehrzahl unserer Präparate zeigte verhältnismäßig geringe katalytische Eigenschaften. Bei Anwendung der bisher bei ähnlichen Untersuchungen benutzten Reaktionen  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$  und  $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$  wäre die Katalysentemperatur oft so hoch gewesen, daß wir die Messungen sehr nahe der Explosionstemperatur des  $\text{CO}-\text{O}_2$ -Gemisches hätten durchführen, bzw. beim  $\text{N}_2\text{O}$ -Zerfall auf die katalytische Untersuchung der nur mäßig erhitzten Präparate (500—700°) hätten verzichten müssen. Wir untersuchten daher diesmal die katalytische Beeinflussung der Reaktion  $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , die Messungen

<sup>1)</sup> W. JANDER u. K. BUNDE, Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937), 345; W. JANDER u. H. PFISTER, Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938), 95.

bei wesentlich tieferen Temperaturen gestattet. An Mischkatalysatoren wurde diese Reaktion unseres Wissens bisher noch nicht untersucht.

Um ein bei allen Versuchen gleichbleibendes Gasgemisch zu gewährleisten, stellten wir uns einen größeren Vorrat der Stickoxydul-Wasserstoff-Mischung her. Das verwendete  $N_2O$  entstammte einer Bombe und war sehr rein. Es wurde in einer mit flüssiger Luft gekühlten Gasfalle zunächst eingefroren, die nicht kondensierten Gase wurden abgepumpt und das  $N_2O$  dann bei  $-80^\circ$  in das vorher evakuierte Vorratsgefäß verdampft. Den Wasserstoff stellten wir durch Elektrolyse einer KOH-Lösung her. Er wurde zunächst über fester KOH getrocknet, der etwa vorhandene Sauerstoff bei  $400^\circ$  über Platinasbest zu Wasser gebunden, das gebildete Wasser dann in zwei mit flüssiger Luft gekühlten Gasfallen ausgefroren.

Um den Umsatz der Reaktion zu verfolgen, froren wir das gebildete Wasser bei  $-35^\circ$  aus und lasen die Druckabnahme im Reaktionsraum ab. Eine noch tiefere Temperatur zum Ausfrieren des Wassers anzuwenden, ist nicht tunlich, da dann die Gefahr besteht, daß sich das Hydrat  $N_2O \cdot 6H_2O$  bildet und somit ein höherer Umsatz vorgetäuscht wird. Bei  $-35^\circ$  besitzt dieses Hydrat einen Zersetzungsdruck von etwa 100 mm Hg, der bei einem anfänglichen Gesamtdruck des Gasgemisches von etwa 100 mm Hg stets über dem Partialdruck des  $N_2O$  liegt. Durchführung und Auswertung der Versuche waren die gleichen, wie sie schon früher beschrieben wurden<sup>1)</sup>.

Vorversuche ergaben, daß die Umsatzgleichung  $\frac{dx}{dt} = K \cdot (a - x)^n$  mit der Reaktionsordnung  $n = \frac{1}{2}$  gut erfüllt ist. Die Reaktionsordnung ändert sich bei den verschiedenen Präparaten nicht wesentlich. In den Tabellen 3 und 4 sind die Ergebnisse der katalytischen Untersuchungen der beiden Reihen  $ZnO-SiO_2$  (amorph) und  $ZnO$ -Quarz zusammengefaßt, wobei es genügt, wenn ein ausgezeichneter  $K$ -Wert und die „scheinbare Aktivierungswärme“  $Q$  und  $\log C$  der ARRHENIUS'schen Gleichung  $K = C \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$  wiedergegeben wird. Die Abb. 3 und 4 zeigen den Verlauf der  $K$ -Werte (für  $500^\circ$  berechnet), der „scheinbaren Aktivierungswärme“  $Q$  und des Logarithmus der Reaktionskonstanten  $C$  mit der Glühtemperatur der Präparate. Bei den  $900^\circ$ - und  $1100^\circ$ -Präparaten der Reihe  $ZnO-SiO_2$  (amorph) ließen sich  $Q$  und  $\log C$  nicht exakt genug bestimmen. Diese Präparate zeigten zu geringe Aktivitäten, so daß zu einigermaßen brauchbaren

<sup>1)</sup> W. JANDER u. K. BUNDE, Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937), 345.



Messungen verhältnismäßig sehr hohe Katalysentemperaturen notwendig waren.

Die Untersuchungen am System  $\text{ZnO-SiO}_2$  (amorph) ergaben: Die  $K$ -Werte zeigen ein erstes flaches Maximum bei  $500^\circ$ , ein

Tabelle 3

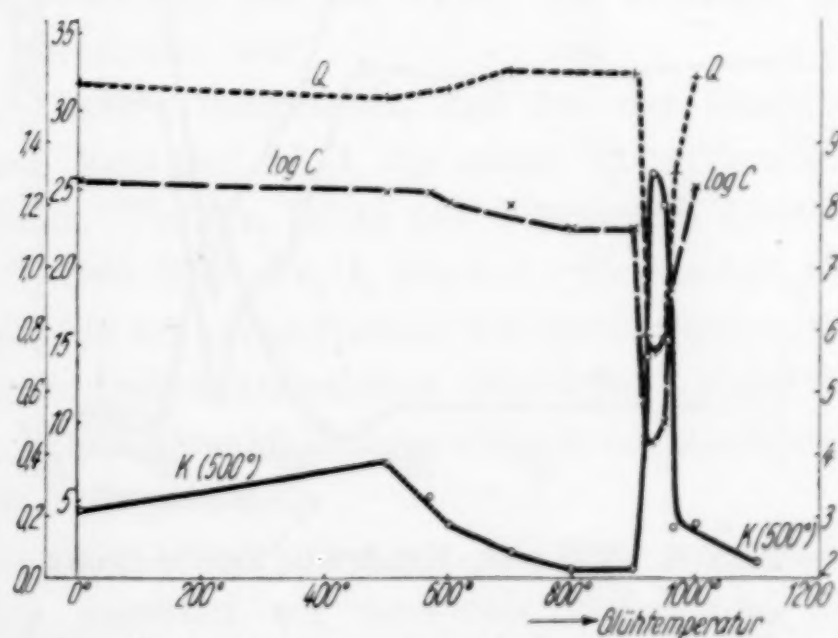
$\text{N}_2\text{O-H}_2$ -Katalyse      Zinkoxyd-amorphe Kieselsäure

Präparat	$K$ bei $500^\circ$	$Q$	$\log C$
ZnO	0,306	32,5	8,63
$\text{SiO}_2$		katalysiert nicht	
$0^\circ$	0,211	31,8	8,4
$500^\circ$	0,381	30,7	8,22
$570^\circ$	0,263	31,2	8,21
$600^\circ$	0,169	31,4	8,09
$700^\circ$	0,081	32,5	7,98
$800^\circ$	0,030	32,5	7,58
$900^\circ$	0,028	nicht exakt zu bestimmen	
$920^\circ$	0,710	15,6	4,29
$930^\circ$	1,30	14,4	4,21
$950^\circ$	1,19	15,7	4,5
$965^\circ$	0,158	26,1	6,6
$1000^\circ$	0,161	32,2	8,31
$1100^\circ$	0,059	nicht exakt zu bestimmen	

Minimum zwischen  $800^\circ$  und  $900^\circ$  und ein zweites sehr stark ausgeprägtes Maximum bei  $930^\circ$ , um dann bei den höher erhitzten Präparaten wieder auf niedrigere Werte abzusinken. Die „scheinbare

Aktivierungswärme“ ändert sich ebenfalls in sehr auffallender Weise. Während sie bei den Präparaten, die bei Temperaturen unter  $900^\circ$  hergestellt waren, etwa den gleichen Wert wie an Zinkoxyd zeigt (30 bis 33 kcal), sinkt sie beim  $930^\circ$ -Präparat auf etwa die Hälfte dieses Wertes (14,4 kcal). Der Verlauf des Logarithmus der Aktionskonstanten  $C$  ist dem der „scheinbaren Aktivierungswärme“ sehr ähnlich.

Auch er zeigt ein deutliches Minimum bei  $930^\circ$ . Die stark ausgeprägten Werte, die das  $930^\circ$ -Präparat auszeichnen, überraschten

Abb. 3.  $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2$ -Katalyse.  $\text{ZnO} + \text{amorphe SiO}_2$

zunächst. Wir stellten daraufhin eine Anzahl neuer Präparate bei Temperaturen zwischen  $900^{\circ}$  und  $1000^{\circ}$  her und untersuchten sie. Die gefundenen  $K$ -,  $Q$ - und  $\log C$ -Werte bestätigten die Sonderstellung des Gebietes um  $930^{\circ}$ .

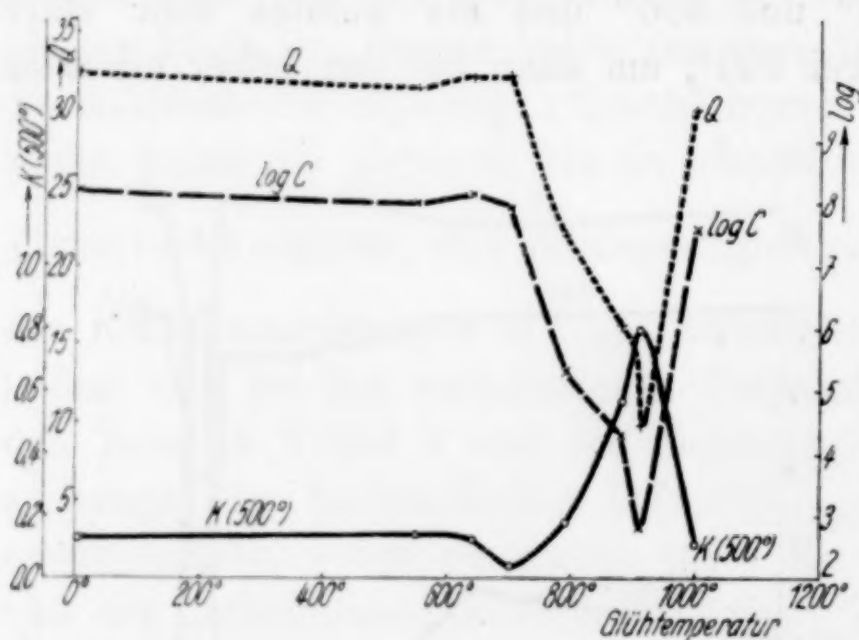
Tabelle 4

 $\text{N}_2\text{O}-\text{H}_2$ -Katalyse

Zinkoxyd-Quarz

Präparat	$K$ bei $500^{\circ}$	$Q$	$\log C$
ZnO	0,306	32,5	8,63
Quarz		katalysiert nicht	
$0^{\circ}$	0,130	32,4	8,2
$550^{\circ}$	0,142	31,4	8,0
$640^{\circ}$	0,126	32,1	8,15
$700^{\circ}$	0,0389	32,3	7,98
$790^{\circ}$	0,177	21,9	5,29
$880^{\circ}$	0,571	16,1	4,29
$910^{\circ}$	0,794	9,9	2,79
$1000^{\circ}$	0,103	30,1	7,57

Bei dem System ZnO-Quarz sind sehr ähnliche Ergebnisse erhalten worden. (Tabelle 4, Abb. 4.) Das Gebiet der ausgezeichneten


Abb. 4.  $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2$ -Katalyse. ZnO + Quarz

$K$ -,  $Q$ - und  $\log C$ -Werte beginnt jedoch schon bei Präparaten, die bei etwas niedrigerer Temperatur hergestellt waren ( $790^{\circ}$ ), und endet ebenfalls bei dem  $1000^{\circ}$ -Präparat. Die Werte der „scheinbaren Aktivierungswärme“ und der Aktionskonstanten zeigen ein noch tiefer liegendes Minimum. (Präparat  $910^{\circ}$ :  $Q = 9,9 \text{ kcal}$ ,

$\log C = 2,79$ .) Sehr interessant ist die Gleichsinnigkeit der Änderung von  $Q$  und  $\log C$ . Wir werden später noch genauer auf diese Tatsache zurückkommen.

### Die Röntgenaufnahmen

Von sämtlichen Präparaten machten wir zunächst orientierende Debye-Scherrer-Aufnahmen. ( $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung, 38 kV, 20 mA, Kamera-



durchmesser 57,3 mm, 1 Stunde belichtet.) A. PABST<sup>1)</sup> stellte bereits röntgenographisch fest, daß bei der Reaktion im festen Zustand zwischen ZnO und amorphem SiO<sub>2</sub> nur das Orthosilikat entsteht, ganz gleichgültig, ob ZnO und SiO<sub>2</sub> im Molverhältnis 2:1 oder 1:1 in der Ausgangsmischung vorhanden waren. PABST hatte nach 22stündigem Tempern des 2:1-Gemisches bei 945° die ersten Orthosilikatlinien im Pulverdiagramm erhalten. Wir konnten dieses Ergebnis bestätigen, mit dem Unterschied, daß wir in der Reihe ZnO—SiO<sub>2</sub>(amorph) schon nach 6stündigem Erhitzen auf 950° die ersten Linien feststellten, wie das Abb. 5 (S. 90), in der die Orthosilikatlinien mit o bezeichnet sind, zeigt. In der ZnO—Quarz-Reihe zeigen sich erste Silikatlinien schon beim 860°-Präparat (Abb. 6). Bei den höher erhitzten Präparaten wächst die Zahl der nachweisbaren Orthosilikatlinien, und ihre Intensität nimmt zu, während die Zinkoxydlinien schwächer werden. Aber erst bei einem Präparat, das 10 Stunden auf 1300° erhitzt war und zwischendurch mehrmals neu zerrieben wurde, waren sämtliche Zinkoxydlinien verschwunden. Dagegen waren fast sämtliche Orthosilikatlinien festzustellen, die W. ZACHARIASEN<sup>2)</sup> bei Pulveraufnahmen des natürlichen Willemits gefunden hatte. Analytisch ließ sich bei diesem Präparat kein freies ZnO mehr nachweisen. Die Aufnahme unseres 100%igen Silikats zeigte aber eine sehr starke Untergrundschwärzung, die bei denen der niedriger erhitzten Präparate nicht vorhanden war.

JANDER u. PFISTER<sup>3)</sup> hatten festgestellt, daß bei der Reaktion im festen Zustand zwischen MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die ersten Spinellkristalle ein gestörtes Gitter besitzen. FRICKE, DÜRR und GWINNER<sup>4)</sup> konnten den gleichen Befund im System ZnO—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> machen. Es handelt sich hierbei um Gitterstörungen, die wie „eingefrorene Wärmeschwingungen“ zu behandeln sind. In ihren Debye-Aufnahmen zeigen diese gestörten Kristalle einen größeren Intensitätsabfall ihrer Linien nach größeren Glanzwinkeln hin als ideal ausgebildete.

Zur Feststellung etwaiger Gitterstörungen bei den zuerst auftretenden Silikatkristallen machten wir nochmals Aufnahmen der besonders interessierenden Präparate der Reihe ZnO—SiO<sub>2</sub>(amorph) (950°, 1100°, 1150°, 1200°) unter möglichst gleichen Bedingungen, wie sie JANDER und LEUTHNER<sup>5)</sup> angegeben haben. Die Belichtungs-

<sup>1)</sup> A. PABST, Z. physik. Chem. Abt. A 142 (1929), 227.

<sup>2)</sup> W. ZACHARIASEN, Norsk Geol. Tidsskr. 9 (1927), 70.

<sup>3)</sup> W. JANDER u. H. PFISTER, Z. anorg. allg. Chem. 239 (1938), 95.

<sup>4)</sup> R. FRICKE, W. DÜRR u. E. GWINNER, Naturwiss. 26 (1938), 500.

<sup>5)</sup> W. JANDER u. G. LEUTHNER, Z. anorg. allg. Chem. 241 (1939), 57.

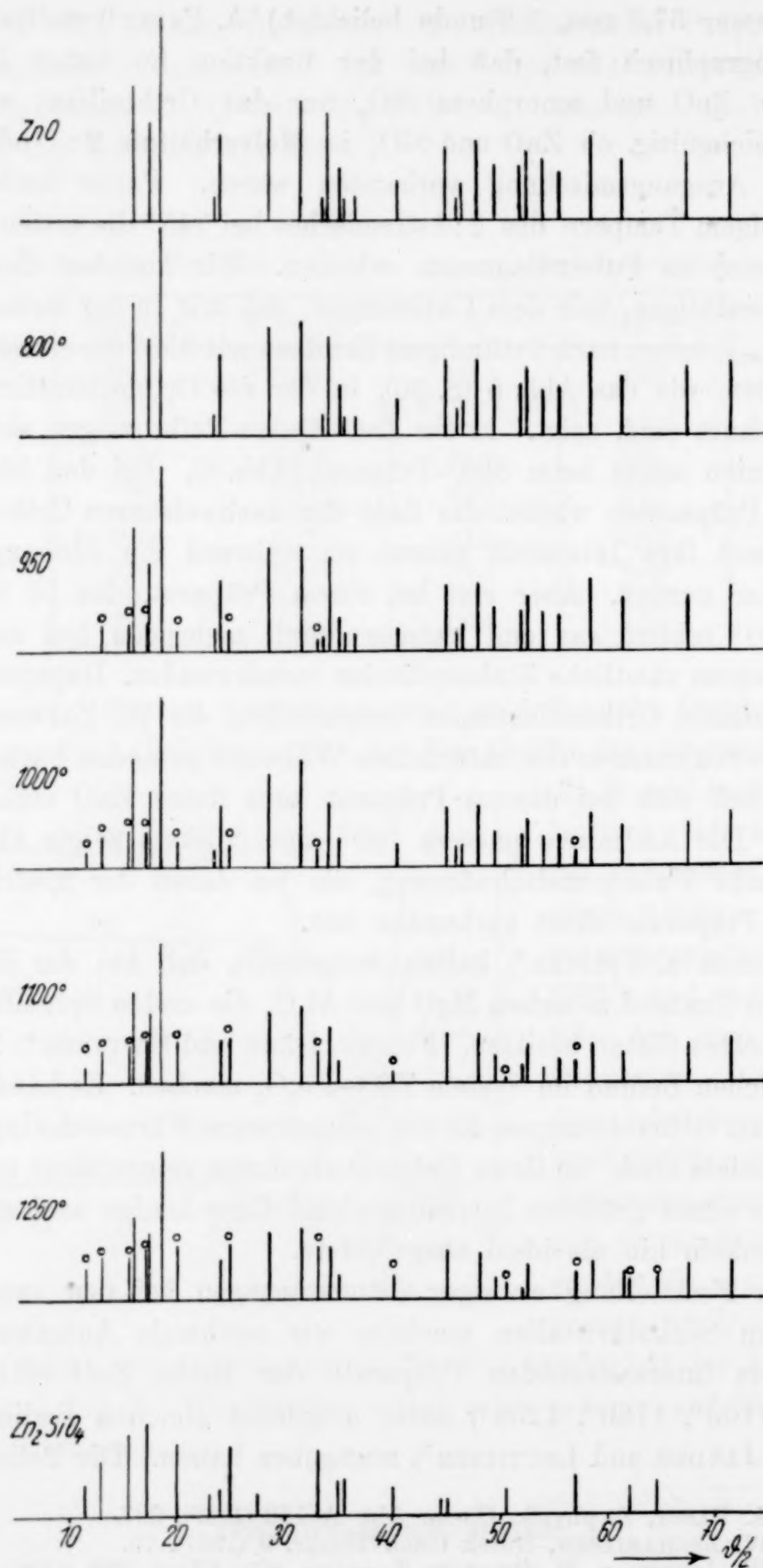


Abb. 5. Pulverdiagramme der Präparate des Systems  $\text{ZnO-SiO}_2$  (amorph)



zeit betrug 2 Stunden. Die Ausmessung der Filme mit dem ZEISS'schen Spektrallinienphotometer ergab folgendes:

Die neu auftretenden Zinksilikatlinien besaßen die gleichen Glanzwinkel wie die entsprechenden Linien des wohlkristallisierten

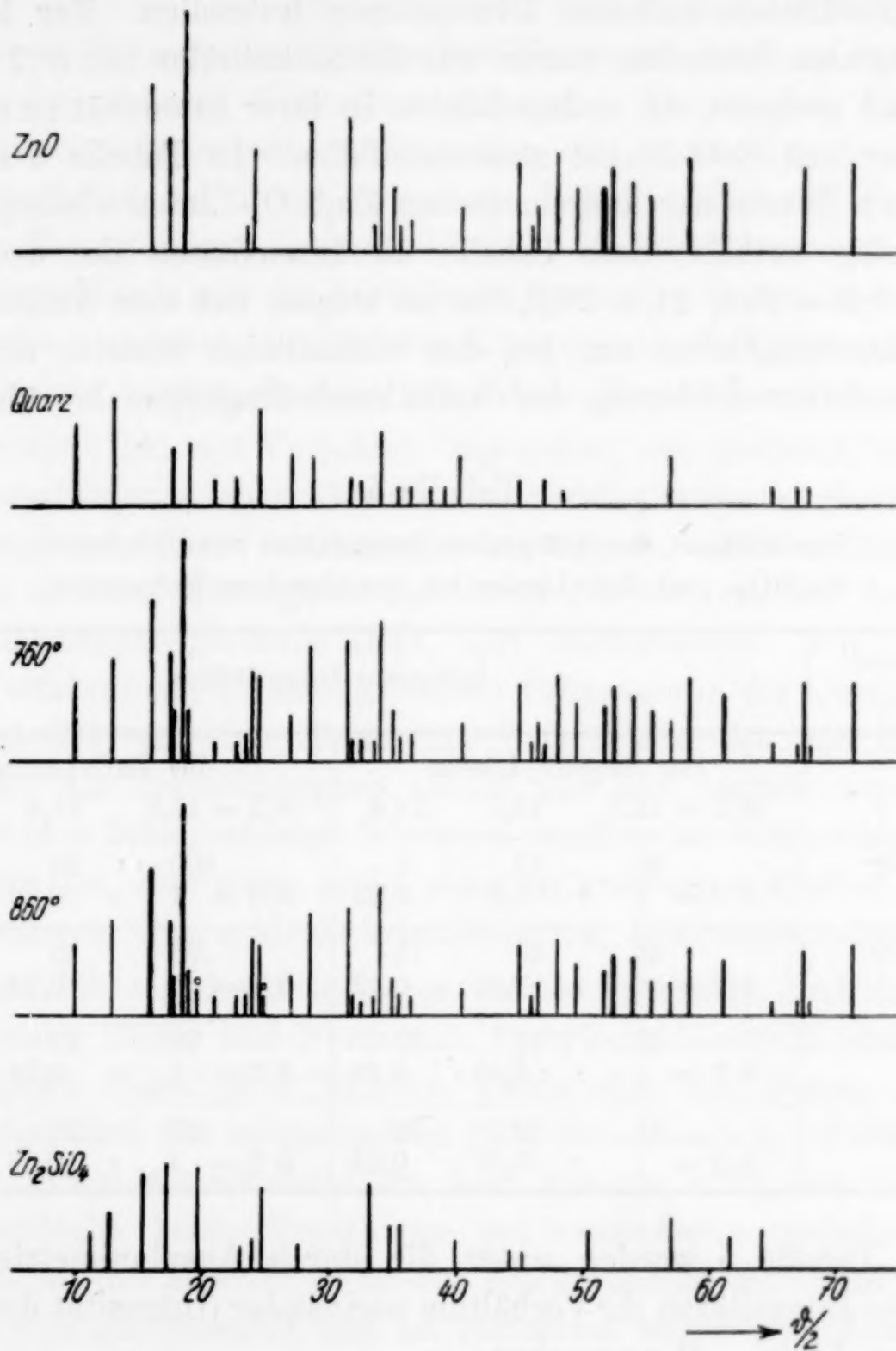


Abb. 6. Pulverdiagramme der Präparate des Systems ZnO-Quarz

natürlichen [W. ZACHARIASEN<sup>1)</sup>] und des von uns hergestellten synthetischen Willemits, soweit wir das bei der Genauigkeit unserer Auswertung ( $\frac{1}{50}$  mm) feststellen konnten. Die ersten Kristalle zeigen also weder Gitterdehnung noch -verengung, wie sie etwa durch Misch-

<sup>1)</sup> W. ZACHARIASEN, Norsk Geol. Tidsskr. 9 (1927), 70.

kristallbildung mit einer der Komponenten hervorgerufen sein könnten. Eine wesentliche Änderung der Halbwertsbreite tritt ebenfalls nicht auf. Geringe Unterschiede bei den einzelnen Aufnahmen sind wohl auf verschieden starke Fäden zurückzuführen. Wir konnten demnach keine Kriställchen kolloider Dimensionen feststellen. Zur Messung der integralen Intensität waren nur die Silikatlinien mit  $\vartheta/2 = 12,7$ ,  $19,3$ ,  $24,4$  geeignet, da andere Linien in ihrer Intensität zu schwach sind oder mit ZnO-Linien zusammenfallen. In Tabelle 5 sind die erhaltenen Werte der ausgemessenen  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ -Linien wiedergegeben. Gleichzeitig enthält diese Tabelle die Intensitäten der drei ZnO-Linien  $\vartheta/2 = 15,8$ ,  $21,4$ ,  $29,0$ , um zu zeigen, daß eine Änderung der Intensitätsverhältnisse nur bei den Silikatlinien eintritt, also nicht von irgendeiner Änderung der Aufnahmebedingungen herrührt.

Tabelle 5

Verhältnisse der integralen Intensitäten verschiedener  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ - und ZnO-Linien bei den einzelnen Präparaten

Präparate in °	Integrale Intensitäten					
	der $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ -Linien			der ZnO-Linien		
	$\vartheta/2 = 12,7$	$19,3$	$24,4$	$\vartheta/2 = 15,8$	$21,4$	$29,0$
950	26	13	6	100	36	47
	$\vartheta/2 = 1$	: 0,5	: 0,23	$\vartheta/2 = 1$	: 0,36	: 0,47
1100	36	20	15	96	33	50
	$\vartheta/2 = 1$	: 0,55	: 0,42	$\vartheta/2 = 1$	: 0,34	: 0,52
1150	42	26	20	79	27	38
	$\vartheta/2 = 1$	: 0,58	: 0,48	$\vartheta/2 = 1$	: 0,34	: 0,48
1200	51	32	32	75	25	36
	$\vartheta/2 = 1$	: 0,63	: 0,63	$\vartheta/2 = 1$	: 0,33	: 0,48

In Tabelle 5 wurden unter die durch Ausplanimetrieren gemessenen Intensitäten ihr Verhältnis zueinander (Intensität der jeweils stärksten Linie = 1) angegeben.

Obwohl die Intensitätsverhältnisse der Linien des reinen Zinksilikates wegen der starken Untergrundschwärzung nicht genügend genau zu messen waren, ist ihre Änderung vom 950°-Präparat zum 1200°-Präparat offensichtlich. Der Befund besagt also, daß die zuerst bei 950° auftretenden Silikatkristalle ein gestörtes Gitter („eingefrorene Wärmeschwingungen“) besitzen und daß diese Gitterstörungen bei den höher erhitzten Präparaten ausheilen.



## Mechanische Trennung der Präparate in die Ausgangsbestandteile

Es ist von Interesse, zu wissen, welche der beiden Ausgangssubstanzen die beweglichere ist, d. h., welche Teilchen, die des ZnO oder die des  $\text{SiO}_2$ , bei der Temperatur des Beginns einer Reaktion die weiteren Wärmeschwingungen ausführen und damit in den Gitterbereich der anderen Kristallart gelangen. Wie in der Einleitung auseinandergesetzt wurde, müßten sich die ersten Anteile des Reaktionsproduktes auf der Komponente befinden, deren Teilchen die kleinere Beweglichkeit besitzen. Zu der im folgenden beschriebenen Trennungsmethode war das vorliegende System im Gegensatz zu früher untersuchten geeignet, da die eine Komponente,  $\text{SiO}_2$ , ein geringeres spez. Gewicht besitzt als eine brauchbare Trennflüssigkeit.

KUNITZ<sup>1)</sup> hat ein Verfahren angegeben, das gestattet, mit Hilfe ihrer verschiedenen spez. Gewichte mineralische Gemengbestandteile weitgehend quantitativ voneinander zu trennen. Man schlämmt das Material in einer Flüssigkeit auf, deren Dichte zwischen denen der beiden Gemengbestandteile liegt, und zentrifugiert. Wir wandten dieses Verfahren zur Trennung unserer Präparate in die Komponenten ZnO und  $\text{SiO}_2$  an. Die Dichte des ZnO beträgt 5,6, die des  $\text{SiO}_2$  etwa 2,6. Als Trennflüssigkeit schien uns nur Azetylentetrabromid geeignet ( $d = 2,96$ ); wäßrige Lösungen mußten wir vermeiden, da zu befürchten ist, daß diese nicht ohne tiefgreifenden Einfluß auf die ersten aktiven, d. h. schlecht kristallisierten, Reaktionsprodukte sind.

Etwa 200 mg des Präparates wurden in einem Zentrifugenglas der üblichen Größe und Form mit Azetylentetrabromid 15 Minuten zentrifugiert. Nach je 3 Minuten wurde das am Boden sitzende ZnO aufgerührt, um mitgerissenes  $\text{SiO}_2$  freizumachen. Dann froren wir das Azetylentetrabromid ein und konnten nach dem Auftauen der Oberfläche beide Fraktionen gut voneinander trennen. Diese Arbeitsweise des Einfrierens ist von uns erstmalig angewandt worden. Sie hat sich gut bewährt und ist vor allem wegen ihrer Einfachheit (Verwendung gewöhnlicher Zentrifugengläschen) sehr brauchbar. Nach dem Absaugen auf einer kleinen Glasfilternutsche wurde jede Fraktion in einem Mikrosoxhlet mit absolutem Äther extrahiert, denn das Azetylentetrabromid haftet sehr hartnäckig an dem feinpulvrigen Material. Auch nach dieser Reinigung waren immer noch Spuren Halogen in den Trennungsprodukten nachzuweisen.

<sup>1)</sup> W. KUNITZ, Angew. Chem. 44 (1931), 454, 743.

Die an der einen Komponente haftenden Anteile der anderen bestimmten wir mikroanalytisch. Zink wurde nach H. FISCHER und G. LEOPOLDI<sup>1)</sup> mit Dithizon kolorimetrisch bestimmt. Das vom ZnO mitgerissene SiO<sub>2</sub> wogen wir nach Weglösen des ZnO mit verdünnter Schwefelsäure in einem kleinen Glasfiltertiegel aus. Auf diese Art konnten wir erreichen, daß bei der Trennung des unerhitzten Gemisches ZnO–SiO<sub>2</sub> (amorph) am SiO<sub>2</sub> nur noch etwa 0,1% des ZnO haftete. Dagegen hatte ZnO noch etwa 7% des SiO<sub>2</sub> mitgerissen, wie das auch bei der Lage der spez. Gewichte zu erwarten war, zumal das feinverteilte ZnO bei der Herstellung des Gemisches sehr leicht in Risse und Löcher der amorphen Kieselsäure gelangen konnte und diese spezifisch so schwer machte, daß sie in der Flüssigkeit absank. Beim unerhitzten ZnO–Quarz-Gemisch hatte das Zinkoxyd entsprechend weniger Quarz mitgerissen (5%).

Wie angegeben, behandelten wir die Präparate der Reihe ZnO–SiO<sub>2</sub> (amorph), bei denen der Umsatz einige Prozente erreicht hatte (920°, 930°, 950°), und zum Vergleich solche Präparate, die mengenmäßig noch nicht reagiert hatten (500°, 600°). Bei einem so geringen Umsatz von etwa 5% bei den zuerst genannten Präparaten ist anzunehmen, daß das Reaktionsprodukt zum großen Teil noch an der Komponente haftet, in deren Oberflächenschichten die ersten Kristallkeime entstanden sind.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind nur qualitativer Natur, eine genaue Angabe der Analysenwerte erübrigt sich deshalb. Im einzelnen fanden wir folgendes:

Das gebildete Zinksilikat haftet zum größten Teil am SiO<sub>2</sub>. An dem abgetrennten SiO<sub>2</sub> der Präparate 920°, 930° und 950° konnten wir 50–70% der aus dem vorher bestimmten Umsatz errechneten Menge Zink nachweisen, während am SiO<sub>2</sub> der Präparate 500° und 600° nur größenordnungsmäßig die gleichen Mengen Zinkoxyd hafteten wie am SiO<sub>2</sub> des unerhitzten Gemisches. Da die Dichte des Zinksilikates etwa 4,0–4,2 beträgt und damit ein Absinken der am SiO<sub>2</sub> nicht ganz fest haftenden ersten Kriställchen möglich ist, erklärt sich die Tatsache, daß sich nicht alles gebildete Zinksilikat am SiO<sub>2</sub> findet.

Bei den Präparaten des Systems ZnO–Quarz wurden noch etwas einwandfreiere Ergebnisse erhalten. Die völlige Unlöslichkeit des Quarzes in verdünnter Schwefelsäure gestattet es, neben ZnO auch

<sup>1)</sup> H. FISCHER u. G. LEOPOLDI, Z. analyt. Chem. 107 (1936), 241.



das umgesetzte und damit jetzt in 1 n- $\text{H}_2\text{SO}_4$  kolloid lösliche  $\text{SiO}_2$  zu bestimmen. Die Bestimmung erfolgte kolorimetrisch mit Ammon-molybdat, in der Form, wie sie von STROHECKER, VAUPEL und BREITWIESER<sup>1)</sup> beschrieben ist. Auf diese Art konnte das wirklich schon mit ZnO reagierte  $\text{SiO}_2$  erfaßt werden, ohne daß die Ergebnisse durch gleichzeitig anwesenden Quarz gestört wurden.

Im 790°-Präparat hatten sich 1,2 % umgesetzt. Nach der Trennung fanden wir folgendes:

16,3 mg der Quarzfraktion enthielten 0,125 mg lösl.  $\text{SiO}_2$  = 65 % der im ganzen umgesetzten Kieselsäure.

Gleichzeitig enthielten diese

16,3 mg Quarz 0,45 mg ZnO, das sind 0,12 mg mehr, als dem molaren Verhältnis  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$  im Zinksilikat entsprechen. Hierbei handelt es sich um das noch am Quarz hängende nicht umgesetzte ZnO.

30,7 mg der Zinkoxydfraction enthielten 0,01 mg lösl.  $\text{SiO}_2$  = 7,4 % der dieser ZnO-Menge entsprechenden umgesetzten Kieselsäure.

Der Rest des gebildeten Zinksilikats mit nicht umgesetztem Quarz befand sich schwebend in der Trennflüssigkeit.

Zur Analyse der schwebenden Anteile gingen wir von wesentlich mehr Material aus, um bei ihrer geringen Menge zu genaueren Ergebnissen zu gelangen.

Die Analyse der schwebenden Anteile ergab:

2,5 mg Subst. enthielten: 0,8 mg unlöslichen Quarz,  
0,41 mg lösliches  $\text{SiO}_2$ ,  
1,12 mg ZnO.

Das Verhältnis  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$  im schwebenden Anteil ist fast genau das molare 2:1.

Durch diese Versuche haben wir es wahrscheinlich gemacht, daß die ersten Zinksilikatkriställchen sich auf der Kieselsäure (sowohl auf Quarz wie auf amorphem  $\text{SiO}_2$ ) bilden. Das deutet daraufhin, daß bei der Temperatur des Beginns einer Reaktion die ZnO-Teilchen beweglicher als die  $\text{SiO}_2$ -Teilchen sind.

Wir haben weiterhin versucht, die beiden Fraktionen auf ihr katalytisches Verhalten hin zu prüfen, um dadurch zu erkennen, ob der katalytische Effekt an einen einzigen Teil der Mischung gebunden ist oder durch das Zusammenliegen aller in der Mischung vorhandenen Anteile hervorgerufen wird. Es erwies sich jedoch als unmöglich, alles noch anhaftende Azetylentetrabromid zu entfernen.

<sup>1)</sup> R. STROHECKER, R. VAUPEL u. K. BREITWIESER, Z. analyt. Chem. 103 (1935), 1.

Beim Anheizen der Präparate auf die Katalysentemperatur zersetzte sich dieses, und die Zersetzungsprodukte, vielleicht Bromwasserstoff, veränderten die aktive Oberfläche derart, daß die besondere Aktivität der Präparate vollkommen verschwunden war.

### Ergebnisse

Die vorliegenden Untersuchungen lassen erkennen, daß bei der Reaktion im festen Zustand zwischen Zinkoxyd und amorpher Kieselsäure sowie zwischen Zinkoxyd und Quarz ähnliche Verhältnisse anzutreffen sind, wie sie bei anderen Systemen auch gefunden wurden. Grundlegende Unterschiede sind nicht festzustellen, wenn im Pulvergemisch die Kieselsäurekomponente einmal durch amorphe Kieselsäure, das andere Mal durch Quarz gestellt wird.

Besonders auffällige Änderungen der katalytischen Effekte und der Farbstoffadsorption sind bei den im System  $\text{ZnO-SiO}_2(\text{amorph})$  auf  $500^\circ$  und dann auf  $930^\circ$  erhitzten Präparaten festzustellen. Beim System  $\text{ZnO-Quarz}$  treten diese Änderungen bei  $500^\circ$  bzw.  $790-910^\circ$  auf. Diese Änderungen sind besonders ausgeprägt beim  $930^\circ$ -Präparat des Systems  $\text{ZnO-SiO}_2(\text{amorph})$  und den Präparaten  $790-910^\circ$  des Systems  $\text{ZnO-Quarz}$ . Erste Kristalle des Reaktionsproduktes mit noch fehlgebautem Gitter treten in der Reihe  $\text{ZnO-SiO}_2(\text{amorph})$  zwischen  $900^\circ$  und  $950^\circ$  und in der Reihe  $\text{ZnO-Quarz}$  bei  $860^\circ$  auf. Amorphe Gebilde in größerem Ausmaße sind vor dem Auftreten der ersten Silikatkristalle röntgenographisch (evtl. Zunahme der Untergrundschwärzung, Abnahme der Intensität der  $\text{ZnO}$ -Linien, Verschiebung dieser Linien infolge Aufweitung des Gitters) nicht nachzuweisen. Die ersten Anteile des Reaktionsproduktes scheinen sich auf bzw. in der Oberfläche der Kieselsäureteilchen gebildet zu haben. Es kommt nun darauf an, diese Befunde in das seither angenommene Bild über den Mechanismus einer Reaktion im festen Zustand einzuordnen, worüber der eine von uns <sup>1)</sup> kürzlich zusammenfassend berichtete.

1. Das Gebiet bis  $500^\circ$ . Das auf  $500^\circ$  erhitzte Präparat zeigt eine höhere katalytische Wirksamkeit als das unerhitzte Gemisch (Ansteigen der  $K$ -Werte). Die sorptive Fähigkeit gegenüber Farbstoffen ist größer geworden. Es handelt sich hier um die Periode der Aktivierung infolge Adsorption des einen Partners auf der Oberfläche des anderen, und zwar wahrscheinlich von  $\text{ZnO}$  auf  $\text{SiO}_2$ .

<sup>1)</sup> W. JANDER, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 225.



Die „scheinbare Aktivierungswärme“ bleibt etwa dieselbe, das heißt, die Art der aktiven Zentren, hier entweder ZnO oder nebeneinander liegende Teilchen ZnO und SiO<sub>2</sub>, sind die gleichen geblieben. Es wird wohl nur eine Deformation des ZnO-Gitters bzw. der SiO<sub>2</sub>-Struktur in den Berührungsschichten eingetreten sein.

2. Das Gebiet um 800° bei ZnO–SiO<sub>2</sub>(amorph), um 700° bei ZnO–Quarz. Beim weiteren Erhitzen auf etwa 800° (700°) nehmen sowohl katalytische Aktivität wie Adsorptionsvermögen ab. Die vorher nur in losem Verband befindlichen Oberflächenteilchen sind eine engere Bindung eingegangen; vorher nach außen wirkende „Restvalenzen“, die man für die erhöhte Aktivität verantwortlich machen kann, sind zum größten Teil verschwunden. Nach wie vor bleibt  $Q$  etwa konstant, die Art der aktiven Zentren ist die gleiche. (Periode der Bildung von Zwittermolekülen.)

3. Das Gebiet um 930° bei ZnO–SiO<sub>2</sub>(amorph), von 790° bis 910° bei ZnO–Quarz. Bei 900° bzw. 860° lassen sich röntgenographisch erstmals Kristalle des Reaktionsproduktes feststellen. Die genaue Röntgenanalyse zeigt, daß die ersten Silikatkrällchen ein „aufgerauhtes“ Gitter besitzen. Die in diesem Temperaturgebiet hergestellten Präparate sind nun in ihren Katalysatoreigenschaften stark verändert. Die „scheinbare Aktivierungswärme“  $Q$  geht auf etwa die Hälfte ihres Wertes bei niedriger geglühten Präparaten zurück. Die  $K$ -Werte wachsen um eine Zehnerpotenz. Die Adsorptionsfähigkeit gegenüber Farbstoffen nimmt ebenfalls wieder zu. Alle diese Tatsachen lassen sich völlig zwanglos damit erklären, daß die noch fehlerhaften Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Kristalle entweder allein oder im Zusammenwirken mit engbenachbarten Teilchen der Ausgangsstoffe Träger des katalytischen Verhaltens sind. Die Trennungsversuche machen es wahrscheinlich, daß das ZnO zum SiO<sub>2</sub> wandert und auf der Oberfläche des SiO<sub>2</sub> die Silikatkrällchen entstehen.

4. Das Gebiet über 965°. Nach weiterem Erhitzen tritt bald wieder eine sprunghafte Änderung der katalytischen Werte ein. Die  $K$ -Werte bewegen sich in der Größenordnung der Werte der un erhitzten bzw. bis 800° erhitzten Präparate.  $Q$  ist wieder auf die für diese Präparate eigentümliche Höhe gestiegen. Nach den Röntgenuntersuchungen heilen die Gitterfehler der ersten Silikatkrällchen schnell aus. Der Gesamtumsatz an Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> hat noch keine besondere Höhe erreicht (1000°-Umsatz etwa 9%). Im Gebiet 920° bis 965°, bzw. beim System ZnO–Quarz 790–910°, werden die aktiven Zentren in erster Linie von den hochwirksamen ersten

fehlerhaften Silikatkristallen gestellt. Die zusätzliche Aktivität der Ausgangsstoffe tritt dabei in den Hintergrund. Bei den 1000°-Präparaten dagegen sind diese wieder für die katalytischen Effekte verantwortlich zu machen, während die Silikatteilchen, infolge des schnellen Ausheilens ihrer Gitterfehler und ihrer geringen Zahl, nur noch einen kleinen Anteil an der Gesamtaktivität stellen.

Die besonders ausgezeichneten Temperaturgebiete (Auftreten erster, röntgenographisch nachweisbarer Kristalle des Reaktionsproduktes, starke Änderung der katalytischen Werte) liegen bemerkenswerterweise in der Nähe des Umwandlungspunktes  $\beta$ -Quarz- $\beta$ -Tridymit bei 870°. Daß der Quarz in diesem Gebiet infolge seines in der Umwandlung begriffenen Gitters besonders reaktionsbereit ist (HEDVALL-Effekt), ist nicht besonders auffallend. Aber auch das Pulvergemisch mit amorpher Kieselsäure als Komponente zeigt ausgeprägte Eigenschaften in der Nähe dieses Umwandlungspunktes. Es wäre zu diskutieren, ob diese Tatsache nicht einen Anhaltspunkt dafür darstellt, daß kleinste Bezirke der amorphen Kieselsäure Quarzstruktur zeigen und daß auch sie eine Umwandlung erfahren.

In diesem Zusammenhang ist noch auf eine Tatsache hinzuweisen, die uns recht interessant erscheint. Bei den katalytischen Untersuchungen des vorliegenden Systems fällt besonders auf, daß die Änderung der „scheinbaren Aktivierungswärme“ symbar der Änderung des Logarithmus der Aktionskonstanten ist. Bei den früher von uns untersuchten Systemen<sup>1)</sup> konnte diese Tatsache in so auffallender Weise noch nicht beobachtet werden. Jedoch zeitigten die katalytischen Untersuchungen am System  $\text{CuO-WO}_3$ <sup>2)</sup> Ergebnisse, die den hier vorliegenden sehr ähneln. Wir haben es bisher bewußt vermieden, die Änderung von  $\log C$  zur Erklärung von Zwischenzuständen heranzuziehen, da über die physikalische Bedeutung der Größe  $C$  noch keine eindeutige Aussage gemacht werden kann. In einer soeben erschienenen Arbeit haben G. RIENÄCKER und E. A. BOMMER<sup>3)</sup> die Größe  $\log C$  und ihren Zusammenhang mit  $Q$  diskutiert. Unter bestimmten Bedingungen (genau meßbare und vergleichbare Katalysatoroberfläche) ist  $\log C$  ein Maß für die Anzahl

<sup>1)</sup> W. JANDER u. K. BUNDE, Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937), 345; W. JANDER u. H. PFISTER, Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938), 95; W. JANDER u. G. LEUTHNER, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 57.

<sup>2)</sup> W. JANDER u. W. WENZEL, Z. anorg. allg. Chem. **246** (1941), 67.

<sup>3)</sup> G. RIENÄCKER u. E. A. BOMMER, Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939), 302.



der katalytisch aktiven Stellen. Eine Änderung von  $Q$  besagt, daß die energetische Wechselwirkung zwischen aktiven Stellen des Katalysators und den Teilnehmern der katalysierten Reaktion andere werden (kleineres  $Q$  — stärkere Wechselwirkung). Ein gleichsinniger Verlauf der beiden Größen  $Q$  und  $\log C$  bedeutet demnach:

Die hochaktiven, energetisch besonders ausgezeichneten Stellen treten in nur geringer Zahl auf, weniger aktive Bezirke sind in größerem Ausmaße anzutreffen. RIENÄCKER und BOMMER konnten es wahrscheinlich machen, daß diese Betrachtungen zur Erklärung ihrer Versuchsergebnisse an Modell-Mischkatalysatoren geeignet sind. Wieweit die komplizierteren Verhältnisse der von uns bearbeiteten pulvrigen Gemenge ein Übertragen dieser Vorstellungen zulassen, möchten wir noch nicht entscheiden.

### Zusammenfassung

Im vorliegenden sind durch die Untersuchung der Zwischenzustände bei der Reaktion im festen Zustand zwischen Zinkoxyd und amorpher Kieselsäure und zwischen Zinkoxyd und Quarz unsere Vorstellungen über den Verlauf einer solchen Reaktion im wesentlichen erhärtet und vertieft worden. Im besonderen hat sich gezeigt, daß vor dem Auftreten der ersten Anteile kristallisierten Endproduktes keine faßbaren Mengen eines amorphen Zwischenproduktes auftreten, obwohl das System  $\text{ZnO-SiO}_2$  hierfür besonders geeignet erscheinen müßte. Weiter konnten keine grundlegenden Unterschiede in der Reaktionsweise festgestellt werden, wenn einmal amorphe Kieselsäure, das andere Mal Quarz als Komponente angewandt wurden. Und schließlich konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß das  $\text{ZnO}$  zum  $\text{SiO}_2$  wandert und auf der Oberfläche des  $\text{SiO}_2$  die Zinksilikatkriställchen entstehen.

*Frankfurt a. M., Institut für anorganische Chemie der Universität.*

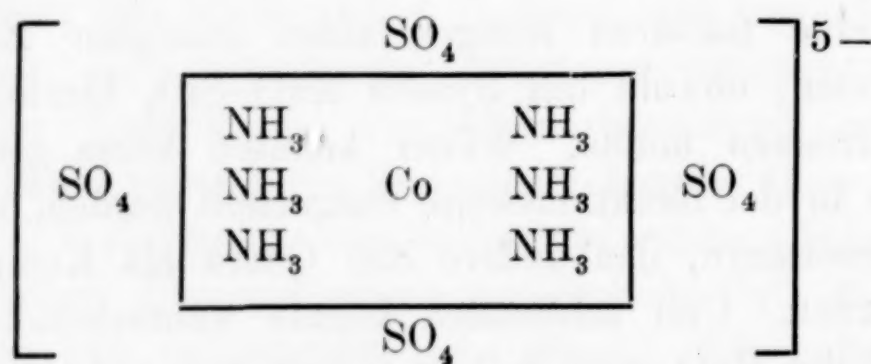
Bei der Redaktion eingegangen am 14. Dezember 1940.

## Zur Existenz zweischaliger Chromacetatkomplexe

Von H. SPANDAU und D. ZILLESSEN

### Einleitung und Problemstellung

Nach Untersuchungen von BRINTZINGER und seinen Mitarbeitern<sup>1)</sup> sollen zahlreiche komplexe Kationen die Eigenschaft besitzen, gewisse Anionen zu binden und zusammen mit diesen einen neuen großen, relativ beständigen Komplex zu bilden. Das ursprüngliche komplexe Kation, z. B. das Hexamminkobaltion,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , wird als Zentralion aufgefaßt, um das sich die betreffenden Anionen als Liganden in einer zweiten Schale gruppieren. Der so entstehende „zweischalige“ Komplex, z. B.:



ist ein Anionenkomplex infolge Überwiegens der Anionenladung über die Ladung des komplexen Zentralions. Derartige zweischalige Komplexverbindungen sind von BRINTZINGER in außerordentlich großer Zahl beschrieben worden<sup>1)</sup>. Dabei sind komplexe Kationen des 3 wertigen Kobalts, Chroms oder Eisens die Zentralionen und Sulfat-, Oxalat-, Phosphat-, Arsenat-, Fluorid- oder Ferrocyanidionen die in der zweiten Sphäre angelagerten Liganden. Bezüglich der Auswahl der beiden Bestandteile der zweischaligen komplexen Anionen ist von BRINTZINGER folgende Regel aufgestellt worden: Beide Partner, das

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER u. Mitarbeiter, Z. anorg allg. Chem. **223** (1935), 253; **224** (1935), 283; **225** (1935), 33, 312, 365; **229** (1936), 410; **230** (1936), 176, 416; **231** (1937), 281.



Zentralion und die in der zweiten Schale zu bindenden Anionen, müssen ein großes elektrostatisches Potential besitzen, das man an ihrer Eigenschaft erkennt, in wäßriger Lösung Aquokomplexe zu bilden. Die Zahl der gebundenen Anionen ist in allen beschriebenen Fällen wie im obigen Beispiel stets gleich vier. Der zweischalige Komplex soll in wäßriger Lösung immer dann vorliegen, wenn neben den komplexbildenden Ionen ein verhältnismäßig sehr großer Überschuß an den betreffenden Anionen, also etwa die 20fache Menge, vorhanden ist.

Zum Beweis der Existenz der zweischaligen Komplexverbindungen sind von BRINTZINGER die Teilchengewichte in Lösung nach der Dialysenmethode<sup>1)</sup> bestimmt worden. Und zwar wurde dabei so verfahren, daß die Dialysekoeffizienten der Kationenkomplexe einerseits in wäßrigen Lösungen von Salzen, deren Anionen sich mit den zu untersuchenden Kationen nicht zu zweischaligen Komplexen vereinigen, und andererseits in solchen Lösungen, die den zur Bildung des Anionenkomplexes erforderlichen Überschuß an dem komplex zu bindenden Anion enthielten, gemessen wurden. Im letzteren Falle wurde die Lösung meistens vor Ausführung der Dialyse einige Zeit sich selbst überlassen, um die vollständige Ausbildung des zweischaligen Komplexes zu gewährleisten. Die Berechnung der Ionengewichte geschah in der Weise, daß in den gleichen Fremdelektrolytlösungen, in denen die Komplexsalze dialysiert wurden, der Dialysekoeffizient eines Bezugsions, des Thiosulfat- oder Chromations, bestimmt wurde und dann die beiden gemessenen Dialysekoeffizienten zueinander in Beziehung gesetzt wurden. Dabei benutzt man die Formel:

$$M_x = M_B \cdot \left( \frac{\lambda_B}{\lambda_x} \right)^2,$$

in der  $\lambda_B$  und  $M_B$  den Dialysekoeffizienten bzw. das Ionengewicht des Bezugsions,  $\lambda_x$  den Dialysekoeffizienten des Komplexsalzes und  $M_x$  dessen unbekanntes Teilchengewicht bedeuten.

Die Ionengewichte, die BRINTZINGER so für die Komplexsalze berechnet, sind nun verschieden groß, je nach der Art des vorliegenden Fremdelektrolyten. Während in einigen Fremdelektrolytlösungen, z. B. in Natriumnitrat, Natriumchlorid, Natriumthiosulfat und Natriummolybdat, Teilchengewichte berechnet werden, wie sie auf Grund der Formel des normalen Kationenkomplexes zu erwarten sind, ergeben sich aus den Dialysen in Sulfat-, Oxalat-, Phosphat-,

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. 168 (1927), 145; 172 (1928), 426; 184 (1929), 98; 196 (1931), 33; 232 (1937), 415.

Arsenat-, Fluorid- und Ferrocyanidlösungen Ionengewichte, die um so viel höher liegen, wie dem Gewicht von 4 Säureresten des angewandten Fremdelektrolyten entspricht. Aus diesen Untersuchungen der Dialysiergeschwindigkeit hat BRINTZINGER den Schluß gezogen, daß im letzteren Falle die komplexen Kationen jeweils 4 Säurereste angelagert und somit einen zweischaligen Anionenkomplex gebildet haben.

Nun fanden bei allen diesen Dialysmessungen von BRINTZINGER Membranen aus Cellophan und Kuprophon Verwendung, Membranen, die nach eigenen Beobachtungen als Dialysiermembranen zum Zwecke der Molekular- oder Ionengewichtsbestimmung ungeeignet sind<sup>1)</sup>. Die Poren dieser Kapillarsysteme sind nämlich derartig eng, daß sie die Dialysiergeschwindigkeit der durch sie wandernden Teilchen je nach deren Größe in sehr verschiedenem Maße behindern können. Durch Vergleich der Ergebnisse zahlreicher Dialysmessungen mit denen von Diffusionsversuchen, die unter den gleichen Bedingungen durchgeführt waren, konnten wir zeigen, daß die Dialysekoeffizienten verschieden großer Ionen ihren Diffusionskoeffizienten nicht proportional sind und daß ferner auch die Fremdelektrolytkonzentration und die Zähigkeit der Lösung auf die Dialysiergeschwindigkeit einen ganz anderen Einfluß haben als auf die Diffusionsgeschwindigkeit. Aus diesen beiden Feststellungen ergibt sich, daß bei Verwendung von Dialysiermembranen aus Cellophan oder Kuprophon der Zusammenhang zwischen dem Dialysekoeffizienten und dem Teilchengewicht nicht so einfach ist, wie er sich in der von BRINTZINGER zur Ionengewichtsbestimmung benutzten Gleichung:

$$M_1 \cdot \lambda_1^2 = M_2 \cdot \lambda_2^2 = M_3 \cdot \lambda_3^2 = \dots$$

darstellt. Infolgedessen sind die Molekular- oder Ionengewichte, die auf Grund von Messungen der Dialysiergeschwindigkeit durch Cellophan- bzw. Kuprophanmembranen berechnet sind, nicht absolut zuverlässig. Daß die Ergebnisse derartiger Dialyseversuche tatsächlich zu verkehrten Schlußfolgerungen führen können, wurde von uns bereits am Beispiel der Aggregation der Wolframsäure und Molybdänsäure gezeigt<sup>2)</sup>.

Wenn auch die Theorie der zweischaligen Komplexverbindungen von BRINTZINGER durch die große Zahl der untersuchten Beispiele ziemlich gesichert erscheint, wobei besonders das

<sup>1)</sup> G. JANDER u. H. SPANDAU, Z. physik. Chem. Abt. A 185 (1939), 325 und Abt. A 187 (1940), 13.

<sup>2)</sup> G. JANDER u. H. SPANDAU, Z. physik. Chem. Abt. A 185 (1939), 334.



ständige Auftreten der Koordinationszahl 4 für die Liganden der zweiten Schale außerordentlich bestechend ist, so hielten wir es doch auf Grund der oben erwähnten Ergebnisse unserer eigenen Dialyseversuche für notwendig, die Existenz und die Struktur der zweischaligen Komplexverbindungen durch andere, auf sicherer Grundlage beruhende Versuche nachzuprüfen. Eine Nachprüfung schien uns auch besonders deswegen erwünscht, weil bisher nach keiner anderen Methode ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Struktur erbracht worden ist.

BRINTZINGER selbst hat in mehreren Arbeiten<sup>1)</sup> angekündigt, daß er über die präparative Darstellung der zweischaligen Komplexverbindungen und über die Untersuchung ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften später berichten würde; derartige Veröffentlichungen sind indessen bisher nicht erschienen. Außer den Messungen der Dialysiergeschwindigkeit hat BRINTZINGER bisher nur noch Untersuchungen über den Wanderungssinn im elektrischen Feld durchgeführt. Im Wasser und den indifferenten Fremdelektrolytlösungen liegen die Komplexe als Kationen vor, sie werden dagegen zu Anionen, falls die zweischaligen Komplexe gebildet werden und sich die Säurereste des Fremdelektrolyten anlagern. Der Komplex sollte also einen verschiedenen elektrolytischen Wanderungssinn besitzen, je nachdem ob in der vorliegenden Lösung ein Überschuß an den komplex zu bindenden Anionen vorhanden ist oder nicht. Diesen Wechsel des elektrolytischen Wanderungssinnes hat nun BRINTZINGER tatsächlich in allen untersuchten Fällen beobachtet. Dabei ist aber zu bedenken, daß die Messungen des Wanderungssinnes in Lösungen, die einen 20- bis 50fachen Überschuß an — meist sehr viel schneller wandernden — Fremdionen besitzen, nur mit großer Vorsicht ausgewertet werden können. Außerdem ist natürlich eine festgestellte Änderung des Wanderungssinnes — und das ist in diesem Zusammenhang entscheidend — lediglich ein Hinweis auf gewisse Strukturunterschiede, aber kein Beweis für die Existenz der zweischaligen Komplexe.

Kürzlich haben sich auch v. KISS und v. CZEGLÉDY<sup>2)</sup> mit der Frage nach der Struktur einiger zweischaliger Kobaltkomplexe befaßt; sie haben versucht, durch die Aufnahme von Extinktionskurven im sichtbaren und ultravioletten Gebiet Aufklärung über

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. allg. Chem. 225 (1935), 37; 225 (1935), 368.

<sup>2)</sup> A. v. KISS u. D. v. CZEGLÉDY, Z. anorg. allg. Chem. 239 (1938), 27.

die Konstitution dieser Komplexsalze zu erhalten. Die Lichtabsorptionsmessungen zeigten folgendes Ergebnis: In Lösungen, die einen großen Überschuß an Sulfationen enthielten, haben sämtliche untersuchten Kobaltionen die gleichen Extinktionskurven wie in ihren wäßrigen Lösungen; bei den übrigen Fremdelektrolytlösungen ( $K_2HPO_4$ ,  $K_2C_2O_4$ ,  $NaCl$ ,  $Na_2S_2O_3$ ) sind dagegen die Absorptionskurven in etwa der Hälfte der Fälle nicht mit den in Wasser erhaltenen identisch. Aus ihren Messungen ziehen v. KISS und v. CZEGLÉDY den Schluß, daß die Kobaltkomplexe in den zuletzt genannten Lösungen unter der Einwirkung der Anionen der Fremdelektrolyten gewisse, mehr oder weniger stark ausgeprägte Strukturänderungen in ihrer ersten Schale erleiden, während in den Sulfatlösungen der Aufbau der ersten Schale unverändert erhalten bleibt. Die Anlagerung von jeweils 4 Anionen in der zweiten Sphäre ist durch die Lichtabsorptionsmessungen nicht zu erkennen. Man kann das auf zweierlei Weise erklären, entweder indem man mit v. KISS und v. CZEGLÉDY annimmt, daß die Ionen in der zweiten Schale rein heteropolar gebunden sind und sich dann auf das optische Verhalten des Komplexes nicht auswirken, oder indem man die Bindung der Anionen an das komplexe Kation überhaupt bestreitet. Einen Beweis für die Existenz und die von BRINTZINGER behauptete Struktur der zweischaligen Komplexverbindungen haben die Extinktionsmessungen jedenfalls nicht erbracht, sie deuten vielmehr auf gewisse strukturelle Änderungen innerhalb der ersten Sphäre des Komplexes hin.

Aus den angeführten Gründen hielten wir es für wünschenswert, die Vorstellungen von BRINTZINGER über den Aufbau der zweischaligen Komplexverbindungen wenigstens an einigen Beispielen auf ihre Richtigkeit hin zu prüfen. Diese Aufgabe konnte jetzt in Angriff genommen werden, nachdem es uns gelungen war, die Dialysenmethode durch Einführung anderer geeigneter Dialysiermembranen zu einer Methode zu machen, welche hinsichtlich ihrer Ergebnisse die gleiche Sicherheit und Genauigkeit wie die der freien Diffusion besitzt. Wie wir zeigen konnten<sup>1)</sup>, sind bei Verwendung von Cella-Filtern mit einem mittleren Porenradius von 500 Å als Dialysiermembranen die Dialysekoeffizienten den Diffusionskoeffizienten proportional, und zwar für Stoffe bis herauf zu einem Teilchengewicht von 5000. Ferner hat sich ergeben, daß bei Benutzung der

<sup>1)</sup> G. JANDER u. H. SPANDAU, Z. physik. Chem. Abt. A 185 (1939), 325 und Abt. A 187 (1940), 13.



Cellamembranen die Zähigkeit der Lösungen auf den Wert des Dialysekoeffizienten den gleichen Einfluß hat wie auf denjenigen des Diffusionskoeffizienten: Für ein und denselben diffundierenden oder dialysierenden Stoff ist das Produkt aus der Wanderungsgeschwindigkeit und der Zähigkeit der benutzten Lösung eine Konstante. Somit ist es möglich, zur Berechnung von Ionengewichten auch ohne Verwendung eines Bezugsions solche Dialysekoeffizienten zueinander in Beziehung zu setzen, die in verschiedenen Fremdelektrolytlösungen gemessen sind.

Mittels der verbesserten Versuchsanordnung unter Verwendung von Cellafiltern haben wir zunächst die komplexen Acetatoverbindungen des dreiwertigen Chroms untersucht, die nach BRINTZINGER und JAHN<sup>1)</sup> befähigt sein sollen, in überschüssigen Sulfat-, Phosphat- und Arsenatlösungen jeweils 4 Anionen dieser Salze in zweiter Schale zu binden. Über diese Dialysmessungen an den komplexen Chromiacetaten soll im folgenden berichtet werden.

### Experimenteller Teil

Was die von uns verwendete Apparatur und die Versuchsdurchführung anbelangt, so können wir auf unsere beiden früheren Arbeiten<sup>2)</sup> verweisen, aus der alle Einzelheiten zu ersehen sind. Es ist daher an dieser Stelle lediglich notwendig, die von uns benutzte Analysenmethode kurz zu besprechen. Zur Bestimmung des Chromgehaltes der Dialysenlösung wurde zu Beginn und am Ende der Dialyse je 1 cm<sup>3</sup> entnommen und diese Lösung mit 5 cm<sup>3</sup> einer 2 n-Natronlauge versetzt. Infolge des großen Überschusses an NaOH geht der vorübergehend entstehende Niederschlag von Chromhydroxyd unter Chromitbildung vollständig wieder in Lösung. Die Chromitlösung wurde nun mit 15 Tropfen 3%igem Wasserstoffsuperoxyd zu Chromat oxydiert und dann zur vollständigen Zerstörung des überschüssigen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1/2 Stunde lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Chromatlösung mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit schwefelsaurer Ferrosulfatlösung potentiometrisch titriert. Die Bestimmung der Thiosulfatkonzentration erfolgte jodometrisch.

Wenn man wenig Chromisalz — grünes oder blaues Chromchlorid oder -nitrat — in einer verhältnismäßig konzentrierten Lösung von Natrium- oder Ammoniumacetat auflöst, erhält man Lösungen, die anfangs violettstichig-blau, nach längerem Stehen dunkelgrün gefärbt sind. In diesen Lösungen soll nach BRINTZINGER das Chrom als Hexacetato-dihydroxo-trichromi-Kation  $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_2]^+$  vorliegen, als ein Komplex, dessen Formulierung auf Grund der Ionengewichtsbestimmung und in Analogie zu der Zusammensetzung

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER u. F. JAHN, Z. anorg. allg. Chem. **230** (1936), 176.

<sup>2)</sup> G. JANDER u. H. SPANDAU, Z. physik. Chem. Abt. A. **185** (1939), 325 und Abt. A **187** (1940), 13.

der von WEINLAND<sup>1)</sup> in fester Form dargestellten Hexacetato-trichromi-Salze gegeben ist. Das Teilchengewicht wurde von BRINTZINGER durch Vergleich des Dialysekoeffizienten mit demjenigen des Thiosulfatanions zu 544, dem der obigen Formel entsprechenden theoretischen Wert, berechnet. Zunächst haben wir uns auf doppelte Weise davon überzeugt, daß die angegebene Größe für das Ionengewicht richtig ist.

Einerseits haben wir die Dialysekoeffizienten des Chromacetatkomplexes in Lösungen gemessen, die 2—3 normal an Acetationen waren (bei einer Chromkonzentration von  $m/20$ ), und in den gleichen Lösungen denjenigen des Thiosulfations bestimmt. In diesen Lösungen, deren  $p_H$ -Wert durch Zugabe von Essigsäure zwischen den Grenzen 4,6 und 6,6 variiert wurde, fanden wir für das Verhältnis der Dialysekoeffizienten des Thiosulfations und des komplexen Chromions Werte, die zwischen 2,14 und 2,23 lagen und die mit dem von BRINTZINGER gefundenen Wert von 2,20 übereinstimmen. Aus diesem Verhältnis der Dialysekoeffizienten berechnet man also unter Zugrundelegung des Gewichtes des Thiosulfations (112) für das komplexe Chromacetation Teilchengewichte von 496—556. Während also in dem genannten  $p_H$ -Gebiet das Ionengewicht des Chromacetatkomplexes von derselben Größenordnung ist, wie sie BRINTZINGER angegeben hat, steigt die Teilchengröße nach der alkalischen Seite stark an. So fanden wir z. B. in einer 3 n-Natriumacetatlösung, deren  $p_H = 8$  war, ein Verhältnis der Dialysekoeffizienten des Thiosulfat- zum Chromacetation von 3,53 entsprechend einem Ionengewicht von 1396. Es scheint also in den schwach alkalischen Lösungen unter der Einwirkung der Hydroxylionen ein Vorgang stattzufinden, den man wahrscheinlich als eine durch Hydrolyse bedingte Aggregation deuten muß. Diese Beobachtung des  $p_H$ -Einflusses ist von gewissem Interesse; man hat nämlich bei den Dialysen des Chromacetatkomplexes in den verschiedenen Fremdelektrolytlösungen darauf zu achten, daß ihre Wasserstoffionenkonzentration in dem richtigen, oben angegebenen Bereich liegt.

Eine Bestätigung der Teilchengröße des Hexacetato-trichromions haben auch noch die folgenden Versuche ergeben: Wir haben eine Auflösung von blauem Chrominitrat in 1 n-Natriumnitrat, die durch Versetzen mit etwas  $HNO_3$  auf das  $p_H$  1,85 gebracht war, und eine Auflösung desselben Salzes in 3 m Ammoniumacetat vom  $p_H$  6,0

<sup>1)</sup> R. WEINLAND, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen (1919), S. 345 ff.



dialysiert. Wenn man die beiden Produkte aus den gemessenen Dialysekoeffizienten und den vorliegenden Zähigkeiten  $z$  vergleicht ( $\lambda \cdot z = 0,274$  bzw.  $0,150$ ), so findet man nach der Formel:

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{(\lambda_2 \cdot z_2)^2}{(\lambda_1 \cdot z_1)^2},$$

daß die Gewichte der dialysierenden Ionen sich wie 1:3,33 verhalten müssen. Schreibt man nun dem Chromiion in der salpetersauren Nitratlösung die Formel  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  und demzufolge ein Gewicht von 160 zu, so berechnet man als Gewicht für das komplexe Chromiacetat den Wert 533, der sich wieder in Übereinstimmung mit dem von BRINTZINGER angegebenen Ionengewicht von 544 befindet.

In der Tabelle 1 ist das Versuchsmaterial der besprochenen Dialysen zusammengestellt. In Spalte 5 findet man unter  $\lambda_x$  den Dialysekoeffizienten des Chromacetatkomplexes, und zwar handelt es sich dabei um einen aus 5 gleichen Dialysen bestimmten Mittelwert. Die 6. Spalte enthält die in derselben Fremdelektrolytlösung gemessenen Dialysekoeffizienten des Thiosulfations bzw. bei den Versuchen 5 und 6 die Zähigkeit der Lösungen.

Tabelle 1

Nr.	Fremd- elektrolyt	Gelöstes Chrom- salz	pH	$\lambda_x$	$\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3}$	$\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3}/\lambda_x$	Ionen- ge- wicht
1	3 n-CH <sub>3</sub> COONa	CrCl <sub>3</sub> · aq	6,6	0,1358	0,2858	2,14	496
2	1,5 n-CH <sub>3</sub> COONa	„	5,4	0,1565	0,3468	2,23	556
3	+ CH <sub>3</sub> COOH Desgl.	„	4,6				
4	3 n-CH <sub>3</sub> COONa	„	8,0	0,0740	0,2613	3,53	1396
					Zähig- keit $z$	$\lambda_x \cdot z$	
5	1 m-NaNO <sub>3</sub> + n/100 HNO <sub>3</sub>	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> aq	1,85	0,259	1,057	0,274	(160)
6	3 m-CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	„	6,0	0,0853	1,762	0,150	533

Die Versuche 1—3 und 5—6 der Tabelle 1 bestätigen also das von BRINTZINGER gefundene Ionengewicht des Chromacetatkomplexes in reinen Acetatlösungen.

Nachdem wir das Teilchengewicht und den Beständigkeitsbereich des Hexacetato-trichromi-Ions untersucht hatten, haben wir uns dann der entscheidenden Fragestellung zugewandt: Vermag dieser

Hexacetato-trichromi-Komplex in zweiter Schale noch 4  $\text{SO}_4$ - oder  $\text{HPO}_4$ -Gruppen zu binden? Nach BRINTZINGER soll man die zweischaligen Komplexe erhalten, wenn man sehr konzentrierte, mindestens 24 Stunden alte Lösungen der Hexacetato-trichromi-Verbindungen in Lösungen eintropfen läßt, die sowohl in bezug auf Ammoniumacetat als auch in bezug auf Ammoniumsulfat bzw. Kaliumphosphat 1,5 n sind. Obwohl wir die Bedingungen und Angaben von BRINTZINGER über die Herstellung der Lösungen genau eingehalten haben, gelang es nur in einem Fall, stabile Lösungen herzustellen, nämlich nur dann, wenn wir die Chromacetatlösung in das Acetat-Sulfatgemisch einfließen ließen. Beim Eintropfen in das Acetat-Phosphatgemisch entsteht allmählich ein dicker, grünlichweißer Niederschlag, so daß nach einigen Stunden das gesamte Chrom der Lösung ausgefallen ist. Offenbar ist die Beständigkeit des Hexacetato-trichromi-Komplexes zu gering, um die Bildung des schwerlöslichen Chromphosphates zu verhindern.

Es war uns daher nur möglich, das Verhalten des Chromacetations in dem Acetat-Sulfatgemisch zu untersuchen. In diesen Lösungen hatte BRINTZINGER für das Verhältnis der Dialysekoeffizienten des Thiosulfations zum Ion des Chromacetatkomplexes den Wert 2,89 gefunden. Daraus folgert er, daß sich die Gewichte dieser beiden Ionen wie 1:8,3 verhalten, während die Gewichte dieser Ionen in reinen Acetatlösungen im Verhältnis 1:4,85 stehen. Diese Ergebnisse von BRINTZINGER konnten wir nun keineswegs bestätigen. Vielmehr fanden wir, daß die Dialysiergeschwindigkeit des Hexacetato-trichromi-Ions, bezogen auf die des Thiosulfations, in Acetat-Sulfatlösungen die gleiche ist wie diejenige in reinen Acetatlösungen. Das Verhältnis der Dialysekoeffizienten des Thiosulfat- zum Chromacetation beträgt auch in Acetat-Sulfatgemischen 2,22.

Um unser Ergebnis weiter zu erhärten, haben wir noch eine Reihe von Dialysen an Hexacetato-trichromi-Ionen durchgeführt, und zwar in Lösungen, die 3 m an Ammoniumazetat waren, und in Lösungen, die 1,5 m an Ammoniumacetat und 1,5 m an Ammoniumsulfat waren, wobei zur Herstellung der Komplexe verschiedene Chromsalze, blaues Chrominitrat und grünes Chromichlorid, verwendet wurden. Bei diesen Versuchen wurden keine Vergleichsdialysen mit Thiosulfat angestellt, sondern die Zähigkeiten der Lösungen gemessen und die Produkte aus dem Dialysekoeffizienten und der Zähigkeit als Indikator für die Teilchengewichte benutzt.



Da sich die Produkte  $\lambda \cdot z$  nur um wenige Prozent voneinander unterscheiden, geht auch aus diesen Messungen eindeutig hervor, daß sich das Teilchengewicht beim Übergang von Acetat- zu Acetat-Sulfatlösungen nicht nennenswert ändert. Die Ionen-gewichte, die man unter der Annahme berechnen kann, daß das Gewicht von 544 für das Hexacetato-trichromi-Ion in den 3 m-Ammoniumacetatlösungen richtig ist, schwanken zwischen den Grenzen 508 und 585; sie unterscheiden sich also von dem Wert 544 nur um  $\pm 40$ , während BRINTZINGER eine Änderung der Teilchen-größe um 390 Einheiten festgestellt hat. Nach unseren Messungen kann also von einer Anlagerung von 4  $\text{SO}_4$ -Gruppen in einer zweiten Schale nicht die Rede sein.

Alle diese Dialysen, die zeigen, daß das Hexacetato-trichromi-Ion nicht befähigt ist, in einer zweiten Sphäre  $\text{SO}_4$ -Gruppen fest zu binden, sind in den Versuchen 1—6 der Tabelle 2 noch einmal

Tabelle 2

Nr.	Fremdelektrolyt	Gelöstes Chrom-salz	p <sub>H</sub>	$\lambda_x$	$\lambda_{\text{S}_4\text{O}_4}$	$\lambda_{\text{S}_4\text{O}_4}/\lambda_x$	Ionen-ge-wicht
BRINTZINGER und JAHN <sup>1)</sup>							
A	3 n- $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	$\text{CrCl}_3 \cdot \text{aq}$	—	0,1178	0,2597	2,22	544
B	1,5 n- $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ + 1,5 n- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	„	—	0,0986	0,2846	2,89	934
SPANDAU und ZILLESSEN							
1	3 n- $\text{CH}_3\text{COONa}$	$\text{CrCl}_3 \cdot \text{aq}$	6,6	0,1358	0,2858	2,14	496
2	1,2 n- $\text{CH}_3\text{COONa}$ + 1,2 n- $\text{Na}_2\text{SO}_4$	„	7,2	0,1284	0,2843	2,22	549
					Zähig-keit $z$	$\lambda_x \cdot z$	
3	3 m- $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \text{ aq}$	6,0	0,0786	1,742	0,137	(544)
4	1,5 m- $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ + 1,5 m- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	„	5,7	0,0729	1,808	0,132	585
5	3 m- $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	$\text{CrCl}_3 \cdot \text{aq}$	5,9	0,0821	1,724	0,142	(544)
6	1,5 m- $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ + 1,5 m- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	„	5,8	0,0829	1,772	0,147	508

zusammengestellt. Zum Vergleich sind in dieser Übersicht auch die Messungen von BRINTZINGER und JAHN<sup>1)</sup> — bezeichnet als Versuche A und B — eingetragen. Die Anordnung und die Bezeichnung der einzelnen Spalten ist die gleiche wie die der Tabelle 1.

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER u. F. JAHN, Z. anorg. allg. Chem. **230** (1936), 179.

Wie schon eingangs erwähnt, hat BRINTZINGER auch den elektrolytischen Wanderungssinn des Chromacetations in den gleichen Lösungen geprüft, in denen er die Dialysiergeschwindigkeit bestimmt hat. Dabei hat er gefunden, daß der Chromacetatkomplex in reinen Acetatlösungen zur Kathode und in der Acetat-Sulfatlösung zur Anode wandert. Nach unseren eigenen Beobachtungen wandert dagegen das Chromacetation in allen Fällen zur Anode, unabhängig davon, ob eine 24 Stunden alte blauviolettstichige oder eine mehrere Monate alte grüne Lösung von Chromichlorid oder von Chrominitrat in 3 m-Ammoniumacetat oder einem Gemisch von 1,5 m-Ammoniumacetat und 1,5 m-Ammoniumsulfat vorliegt. In der Einleitung haben wir bereits betont, daß man bei der Deutung derartiger Messungen des Wanderungssinnes wegen der Anwesenheit des riesigen Fremdelektrolytüberschusses sehr vorsichtig sein muß. Wir wollen daher aus unseren Beobachtungen der Wanderung im elektrischen Feld lediglich den einen Schluß ziehen, daß eine Umladung des Komplexes infolge der Einwirkung der  $\text{SO}_4$ -Ionen wohl nicht erfolgt. Ob der Chromacetatkomplex als Anion oder als Kation vorliegt, sei dahingestellt. Wir halten es immerhin für möglich, daß der Chromacetatkomplex in den hier untersuchten Lösungen eine etwas andere Zusammensetzung besitzt, als sie WEINLAND für die festen Salze festgestellt hat, daß etwa die Zahl der  $\text{OH}$ - oder der  $\text{CH}_3\text{COO}$ -Gruppen größer ist als 2 bzw. 6. Im Zusammenhang dieser Arbeit war die Frage nach der Formel des Chromacetations für uns ohne Interesse und ist daher nicht weiter untersucht worden. Wir hatten uns ja nur die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, ob sich das Ionen-gewicht des Chromacetatkomplexes in den verschiedenen Fremdelektrolytlösungen ändert oder nicht.

### Schlußfolgerungen

Abschließend wollen wir die Ergebnisse unserer Dialysmessungen kurz zusammenfassen: Das komplexe Chromacetation hat in Acetat-Sulfatlösungen praktisch das gleiche Teilchengewicht wie in reinen Acetatlösungen. Somit ist es ausgeschlossen, daß sich 4  $\text{SO}_4$ -Reste in einer zweiten Schale an das komplexe Ion anlagern können. Die von BRINTZINGER beobachtete Änderung der Dialyskoeffizienten in den verschiedenen Fremdelektrolytlösungen kann nur auf die Unzulänglichkeit der von ihm benutzten Membranen zurückgeführt werden. Auf Grund unserer Untersuchungen über die Chromacetatkomplexe liegt es nahe, zu vermuten, daß auch die



übrigen Ionengewichtsbestimmungen an Komplexsalzen von BRINTZINGER infolge der verwendeten ungeeigneten Membranen fehlerhafte Resultate ergeben haben. Die Existenz zweischaliger Komplexverbindungen von der Zusammensetzung  $[K(SO_4)_4]$ ,  $[K(HPO_4)_4]$ ,  $[K(C_2O_4)_4]$  usw., in denen K die komplexen Kationen bedeutet, muß daher als fraglich bezeichnet werden. Wir hoffen, später unsere Dialyseversuche an einigen weiteren Komplexsalzen, die nach Ansicht von BRINTZINGER zur Anlagerung einer zweiten Schale befähigt sein sollen, fortsetzen und dann die Frage nach der Existenz zweischaliger Komplexverbindungen endgültig beantworten zu können.

### Zusammenfassung

1. Es wird darauf hingewiesen, daß die Angaben von BRINTZINGER über die Existenz von zweischaligen Komplexen in Lösung einer Nachprüfung bedürfen.

2. Mit der von G. JANDER und H. SPANDAU verbesserten Dialysenmethode wird die Molekulargröße des gelösten Chromacetations untersucht. Es ergeben sich für sulfatfreie und sulfathaltige Lösungen die gleichen Werte.

3. Der elektrolytische Wanderungssinn ist ebenfalls in beiden Lösungen der gleiche.

4. Das komplexe Chromacetation bildet demnach keinen zweischaligen Komplex.

5. Auch die Existenz der übrigen von BRINTZINGER formulierten zweischaligen Komplexverbindungen muß als fraglich bezeichnet werden.

*Greifswald, Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Oktober 1940.

## Zur Existenz zweischaliger Chromacetatkomplexe

Bemerkung zu der  
vorstehenden Mitteilung von H. SPANDAU und D. ZILLESSEN

Von H. BRINTZINGER

In der vorstehenden Untersuchung stellen H. SPANDAU und D. ZILLESSEN fest, daß bei den von ihnen hergestellten Chromacetatlösungen der Dialysenkoeffizient durch den Zusatz von Sulfationen nicht verändert wird; sie schließen hieraus, daß in diesem Falle im Gegensatz zu dem Befund von BRINTZINGER und JAHN<sup>1)</sup> zweischalige Komplexe nicht gebildet werden. Das abweichende Ergebnis führen sie auf eine Unzulänglichkeit der von uns benützten Membranen zurück.

Hierzu habe ich folgendes zu bemerken:

1. Die von mir ausgearbeitete Dialysenmethode und die mit dieser durchgeführten Messungen haben G. JANDER und H. SPANDAU<sup>2)</sup> in einer längeren Abhandlung einer Kritik unterworfen. Sie mußten zwar die von mir gefundenen Gesetze zur Berechnung der Dialysenkoeffizienten und von Ionen- bzw. Molekulargewichten bestätigen, glauben aber festgestellt zu haben, daß die zu unseren Messungen benützten Cellophan- bzw. Cuprophan-Membranen zu falschen Ionen-gewichtsbestimmungen führen, da diese Membranen zu engporig seien, und schlagen dafür Cellafilter mit einem wesentlich größeren Porenradius vor. Mit dieser Kritik habe ich mich in der Zeitschrift für physikalische Chemie auseinandergesetzt<sup>3)</sup>. Selbstverständlich findet die Möglichkeit der Ionen- bzw. Molekulargewichtsbestimmung größerer Teilchen einmal eine durch die Porenweite der

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER u. F. JAHN, Z. anorg. allg. Chem. **230** (1936), 176.

<sup>2)</sup> G. JANDER u. H. SPANDAU, Z. physik. Chem. Abt. A **185** (1939), 325.

<sup>3)</sup> H. BRINTZINGER, Z. physik. Chem. Abt. A **187** (1940), 317.



Membranen gegebene Grenze. Diese Grenze wird aber von den bekannten komplexen Ionen auch größeren Ionengewichts bei Anwendung von Cellophan- und Cuprophan-Membranen noch nicht erreicht, wie wir durch zahlreiche Messungen nachweisen konnten. Einen weiteren Beweis hierfür erbringen nun H. SPANDAU und D. ZILLESSEN, die für den Chromacetatkomplex unter Verwendung der Cellamembran das gleiche Ionengewicht fanden, wie wir es unter Anwendung einer Cuprophanmembran bestimmt hatten!

2. Was die zweischaligen komplexen Ionen des Hexacetat-trichromi-Ions anbetrifft, möchte ich vorerst weder die Ergebnisse von SPANDAU und ZILLESSEN noch die Messungen meines Mitarbeiters F. JAHN in Zweifel ziehen, denn es ist durchaus möglich, daß die Reaktionsmöglichkeiten zwischen Chrom(III)-Ion und Acetation größer sind, als dies bisher angenommen wurde, und daß sich außer den bekannten Typen  $\left[ \text{Cr}_3 \left( \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \right)_6 \right]^{1+}$  und  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]^{3-}$  noch weitere Komplexe bilden können. Hierauf weisen ja die Messungen von SPANDAU und ZILLESSEN bei verschiedener Wasserstoffionenkonzentration direkt hin. Bildet sich aber ein komplexes einschaliges Anion, so kann dieses nicht mehr der Ansatzpunkt zur Ausbildung eines zweischaligen Anions werden, denn natürlicherweise können nur solche einschaligen Komplexe negative Ionen zum zweischaligen Komplex binden, die selbst Kation sind, nicht aber solche, die Anion sind. In den von SPANDAU und ZILLESSEN untersuchten Lösungen wanderte das Chrom in der Tat zur Anode. SPANDAU und ZILLESSEN sehen dies als bedeutungslos an, da bei Anwesenheit eines sehr großen Überschusses an Fremdionen die Messung des Wanderungssinnes nur mit großer Vorsicht ausgewertet werden könne. Warum sollen aber die in den Lösungen von SPANDAU und ZILLESSEN enthaltenen Chromacetatkomplexe nicht wirklich Anionen gewesen sein? Dann wäre ihr negatives Ergebnis zwanglos erklärt, denn zweischalige Komplexe mit Kationen in der äußeren Sphäre haben auch wir nie gefunden! Ihr Ergebnis wäre in diesem Falle für die Existenz oder Nichtexistenz zweischaliger Komplexe ohne Bedeutung; zu klären wäre vielmehr nur, unter welchen Bedingungen sich kationische und unter welchen sich anionische Chromacetatkomplexe bilden.

Wir werden auch diese Frage noch überprüfen; denn wir sind außer mit der Durchführung weiterer neuer Untersuchungen auf

dem von uns angeschnittenen und zugänglich gemachten Arbeitsgebiet der Erforschung der Stoffe im gelösten Zustand mit Hilfe der von uns ausgearbeiteten Dialysenmethode z. Z. insbesondere mit der Kontrolle und Sicherstellung der früheren Ergebnisse beschäftigt, um — nach Ausmerzung etwaiger Unrichtigkeiten — eine zusammenfassende Darstellung über die Dialysenmethode und die mit ihrer Hilfe unter Heranziehung ergänzender Methoden erhaltenen neuen Erkenntnisse von den Stoffen im gelösten Zustand zu geben.

Bis zu diesem Zeitpunkt behalte ich mir dieses Arbeitsgebiet ausdrücklich vor.

*Jena, Laboratorium für technische Chemie der Friedrich Schiller-Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Dezember 1940.